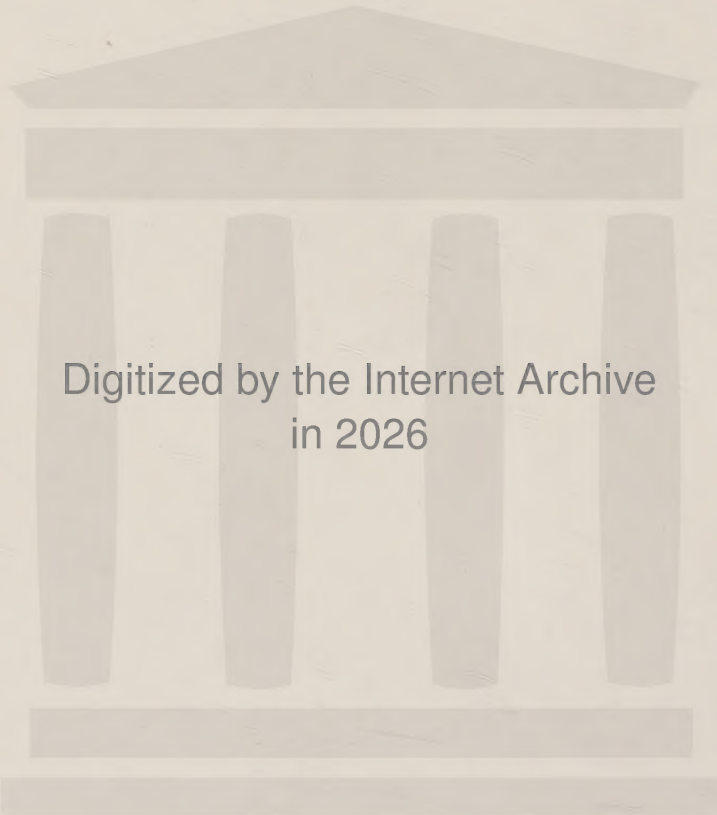


**Ein Beitrag
zur Reaktivität von
Tetramethylpiperidino-tert-butyl-iminoboran:
Insertions- und Cycloadditionsreaktionen**

Ulrich Wietelmann



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554808_0013

Ein Beitrag zur
Reaktivität von
Tetramethylpiperidino-tert -butyl-iminoboran:
Insertions- und Cycloadditionsreaktionen

DISSERTATION
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ulrich Wietelmann
aus Castrop-Rauxel

Mai 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 26.05.86

Ein Chemiker muß
die Geduld besitzen,
einen Harzer Käse
zum Kristallisieren zu bringen.

W. P. Neumann

Ein Dankeschön
meinen Eltern

An dieser Stelle sei all denen gedankt, deren Aktivitäten unterstützend in diese Arbeit einfließen und die so maßgeblichen Anteil an ihrem Gelingen haben.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises, die mir das Einleben in München erleichterten und mich durch vielfache Hilfen mit den hiesigen (Labor-)Gepflogenheiten vertraut machten.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. C. K. Narula und Dr. D. Männig, deren fachkundige Diskussionbeiträge sehr viel zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen haben.

Für gute Ratschläge und Hilfestellung bedanke ich mich weiter bei den Herren Dr. W. Storch und Dr. B. Glaser.

Frau Dipl. Chem. E. Hanecker, Herrn Dipl. Chem. W. Rattay und Herrn Prof. Dr. H. Nöth gebührt Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Allen Arbeitskreismitgliedern, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme von NMR-Spektren opferten, hier seien vor allem Frau Dipl. Chem. A. Bittner und Herr Dipl. Chem. P. Kölle genannt, wird gedankt.

Frau E. Kieseewetter sei mein Dank für zeitweilige experimentelle Unterstützung ausgesprochen.

Im Rahmen ihres Anorganischen Fortgeschrittenen-Praktikums erfuhr ich Unterstützung durch die Herren J. Müller und G. Geisberger; ihnen sei für engagierte Mitarbeit gedankt.

Frau U. Taubald danke ich für die prompte Abhilfe von Chemikalien-Engpässen.

Den Mitgliedern der analytischen und spektroskopischen Abteilungen danke ich für die zuverlässige Durchführung der Analysen und Messungen.

Besonderer Dank kommt Frau Dipl. Chem. A. Bittner für das mühevollen Korrekturlesen dieser Arbeit zu.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1983 bis Januar 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth gebührt Dank für die freundliche Aufnahme, die Anregung zu dieser interessanten Arbeit und sein lebhaftes Interesse am Fortgang derselben.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, <u>1</u> , mit Metallhydriden	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Darstellung monomerer N-metallierter Bis(amino)borane	6
2.2.1	Vorbemerkungen	6
2.2.2	Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, <u>1</u> , mit Catecholboran und Hydriden der 4. Hauptgruppe	6
2.2.3	NMR-Spektren	8
2.2.3.1	^{11}B -NMR-Spektren	8
2.2.3.2	^1H -NMR-Spektren	11
2.2.3.3	^{13}C -NMR-Spektren	
2.2.3.4	^{14}N -NMR-Spektren	12
2.2.3.5	^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren	13
2.2.4	IR-Spektren	14
2.2.5	Massenspektren	14
2.3	Darstellung von μ -H-Metallaboranen	15
2.3.1	Vorbemerkung	15
2.3.2	Umsetzung von <u>1</u> mit Cyclopentadienyltitan- und -zirkoniumhydriden	15
2.3.3	Spektroskopische Charakterisierung der Addukte	16
2.3.4	Röntgenstrukturanalyse von <u>2.8</u>	19
2.4	Weitere Umsetzungen mit "basischen" Hydriden	21
2.5	Reaktionsmechanismus	22
2.6	Umsetzung mit HCo(CO)_4	23
3.	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, <u>1</u> , mit Metallhalogeniden	25
3.1	Einleitung	25
3.2	N-metallierte Bis(amino)halogenborane, Typ <u>A</u>	26
3.2.1	Einfache Insertion	26

3.2.2	Doppelte Insertion	31
3.3	Cyclische N-metallierte Bis(amino)borane, Typ <u>C</u>	33
3.3.1	Synthese	33
3.3.2	NMR-Spektren	33
3.3.3	Röntgenstrukturanalyse von <u>3.12</u>	38
3.4	Lewis-Säure-Base-Addukte, Typ <u>B</u>	40
3.4.1	Synthese	40
3.4.2	IR-Spektren	42
3.4.3	NMR-Spektren	42
3.4.3.1	¹ H-NMR-Spektren	42
3.4.3.2	¹¹ B-NMR-Spektren	45
3.4.3.3	¹⁴ N-NMR-Spektren	46
3.4.3.4	¹³ C-NMR-Spektren	47
3.4.3.5	¹¹⁹ Sn-NMR-Spektren	48
3.4.4	Molmassenbestimmungen	49
3.4.5	Temperaturabhängigkeit der Adduktbildung	50
3.4.6	Röntgenstrukturanalyse von <u>3.19</u>	51
3.5	Weitere Umsetzungen mit Metallhalogeniden	53
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	54
4.	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, <u>1</u> , mit Mehrfachbindungssystemen	56
4.1	Einleitung	56
4.2.1	Umsetzungen mit Alkenen, Synthese des Azaboretidins <u>4.1</u>	58
4.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von <u>4.1</u>	58
4.2.3	Röntgenstrukturanalyse von <u>4.1</u>	59
4.3	Umsetzungen mit Alkinen	62
4.3.1	Reaktionen mit elektroneutralen und elektronenreichen Alkinen	62
4.3.2	Umsetzung mit Dehydrobenzol	63
4.3.3	Umsetzungen mit elektronenarmen Alkinen	63
4.3.3.1	Umsetzung mit Propiolsäuremethylester	63
4.3.3.2	Umsetzung mit Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester	64
4.3.3.3	Röntgenstrukturanalyse von <u>4.3</u>	67
4.3.3.4	Bildungsmechanismus von <u>4.3</u>	70
4.3.3.5	Umsetzung mit Hexafluorbutin	71
4.4	Umsetzungen mit Carbonylverbindungen	72
4.4.1	Umsetzung mit Methanal zum Oxazaboretidin <u>4.4</u>	72

4.4.2	Umsetzungen mit Ketonen	72
4.4.3	Umsetzung mit Phosgen	73
4.5	Umsetzung mit N-Methyl-diphenylimin	74
4.6	Umsetzung mit <u>4.35</u> zum Azadiboretidin <u>4.6</u>	74
4.6.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung von <u>4.6</u>	75
4.6.2	Röntgenstrukturanalyse von <u>4.6</u>	76
4.6.2	Vergleich mit isoelektronischen Systemen	78
4.7	Umsetzungen mit Azoalkanen	79
4.8	Umsetzung mit einem Iminophosphan zum Diazaphospha- boretidin <u>4.9</u>	81
4.9	Umsetzungen mit Nitrilen und einem Phosphaethin	84
4.10	Umsetzungen mit 1,3-Dienen	84
4.10.1	Umsetzungen mit cyclischen 1,3-Dienen	84
4.10.1.1	Umsetzung mit Cyclopentadien	85
4.10.1.2	Umsetzungen mit weiteren cyclischen Dienen	88
4.10.2	Umsetzungen mit offenkettigen 1,3-Dienen	88
4.11	Umsetzungen mit Heteroallenen	89
4.11.1	Darstellung der Cycloaddukte <u>4.11</u> - <u>4.17</u>	90
4.11.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Cyclo- addukte <u>4.11</u> - <u>4.17</u>	91
4.11.3	Röntgenstrukturanalyse von <u>4.16</u>	94
5	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, <u>1</u> , mit Metallcarbonylen	97
5.1	Einleitung	97
5.2	Umsetzung mit Chrom- und Wolframhexacarbonyl	98
5.3	Röntgenstrukturanalyse von <u>5.1</u>	100
5.4	Umsetzungen mit anderen Metallcarbonylen	102
6	Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, <u>1</u> , mit Carbenen und Carbenanaloge	103
6.1	Einleitung	103
6.2	Umsetzungen mit Diazoalkanen und Carbenen	104
6.3	Umsetzung mit Dimethylsilylen	104
6.4	Umsetzung mit Dimethylgermylen	105
6.5	Umsetzung mit Dimethyltitanocen	105
6.6	Umsetzungen mit Fischer-Carbenkomplexen	108
6.6.1	Einleitung: Reaktionen mit Alkinen	108
6.6.2	Umsetzungen mit <u>1</u>	108

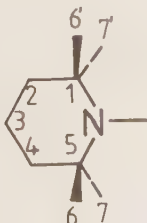
7	Versuche zur Darstellung von $R_2N-B=E$ - Systemen	113
7.1	Einleitung	113
7.2.1	Zersetzung der Boretidine <u>4.14</u> - <u>4.17</u>	115
7.2.2	Spektroskopische Charakterisierung der Dichalkogenid- diboretane <u>7.1</u> - <u>7.3</u>	116
7.2.3	Röntgenstrukturanalyse von <u>7.1</u> - <u>7.3</u>	118
7.2.4	Nachweis monomerer tmp-B=E-Intermediate	121
7.2.4.1	Abfangreaktionen mit Trimethylsilylazid	122
7.2.4.2	Weitere Abfangreaktionen	124
7.3	Versuchte Darstellung des Dioxaboretanons <u>7.22a</u>	125
7.4	Versuchte Darstellung von 2-Phenyldioxaboretanon	126
8	Darstellung von Germylboranen	127
8.1	Einleitung	127
8.2	Umsetzung von Me_2Ge : mit BH-Bindungen	128
8.3	Umsetzung von Me_2Ge : mit BHal-Bindungen	129
8.4	Umsetzung von Me_2Ge : mit dem Methylenaminoboran <u>4.35</u>	130
8.4.1.	Spektroskopische Charakterisierung des Trigerma- borolans <u>8.3</u>	131
8.4.2	Röntgenstrukturanalyse von <u>8.3</u>	132
EXPERIMENTELLER TEIL		134
Allgemeine Versuchsbedingungen; Meß- und Analysenmethoden		134
Ausgangsmaterialien		135
Versuche zu Kapitel 2		137
Versuche zu Kapitel 3		144
Versuche zu Kapitel 4		159
Versuche zu Kapitel 5		178
Versuche zu Kapitel 6		181
Versuche zu Kapitel 7		189
Versuche zu Kapitel 8		197
Zusammenfassung der Ergebnisse		201
Literaturverzeichnis und Fußnoten		205
Lebenslauf		218

Verwendete Abkürzungen:

R, R'	: Alkyl, Aryl
X, Y	: funktionelle Reste
Me	: Methyl
Et	: Ethyl
Pr	: Propyl
ⁱ Pr	: iso-Propyl
Bu	: n-Butyl
^t Bu	: tert.-Butyl
Ph	: Phenyl
tmp	: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny1
9-BBN	: 9-Bora-bicyclo(3,3,1)nonan
Cp	: Cyclopentadienyl

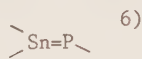
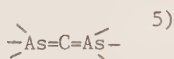
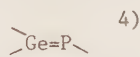
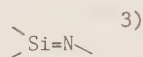
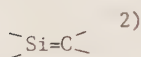
LM	: Lösungsmittel
RT	: Raumtemperatur
h	: Stunden
min	: Minuten
s	: Singulett
d	: Dublett
t	: Triplett
q	: Quartett
quin	: Quintett
IR	: Infrarotspektrum
NMR	: Kernresonanzspektrum
MS	: Massenspektrum
Sdp.	: Siedepunkt
Schmp.	: Schmelzpunkt
Zers.	: Zersetzungspunkt

Numerierung des tmp-Restes:



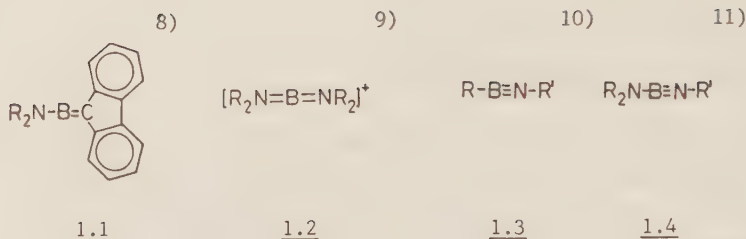
1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Molekülchemie erlebte in den letzten Jahren mit der Synthese und Charakterisierung zahlreicher bis dahin als nicht existenzfähig betrachteter Verbindungen, in denen niedrig koordinierte Hauptgruppenelemente ihre freien Valenzen durch $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Mehrfachbindungen absättigen, einen Aufschwung. Derartige "nichtklassische" Bindungen stabilisiert man hauptsächlich kinetisch dadurch, daß man das metastabile Strukturelement durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste (z. B. CMe_3 , super-Mesityl, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ oder tmp (= 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny)) abschirmt. Auch thermodynamisch, z. B. durch elektronenschiebende Substituenten, kann die Beständigkeit derartiger Verbindungen erhöht werden ¹⁾. Eine Kombination beider Strategien führte jüngst zur Isolierung von Verbindungen, die die folgenden ungewöhnlichen Mehrfachbindungssysteme enthalten:



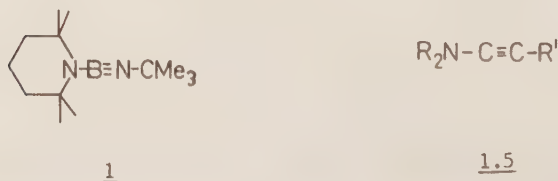
Das Element Bor blieb von dieser Entwicklung nicht ausgeschlossen: echte BC- und BN-Mehrfachbindungssysteme, in denen zweifach koordiniertes Bor sp-hybridisiert vorliegt, konnten seit Beginn der 80'er Jahre in Substanz isoliert werden.

Diese verletzen zwar nicht, wie die weiter oben aufgeführten Verbindungen, die Doppelbindungsregel ⁷⁾, weisen aber infolge ihres ungesättigten Charakters eine hohe Reaktivität auf (Formalladungen werden hier wie im folgenden nicht angegeben):



Da sich die vorliegende Arbeit überwiegend mit den Reaktionen eines Vertreters der Amino-imino-borane 1.4 beschäftigt, soll der Weg zu dieser Substanzklasse in einer kurzen Rückblende beleuchtet werden.

Nachdem Organo-imino-borane 1.3 lange Zeit als reaktive, nicht faßbare Intermediate betrachtet wurden, gelangen P. Paetzold und Mitarbeitern im Jahre 1979 erstmalig Nachweis und Charakterisierung eines monomeren Borimids (mit R = Pentafluorphenyl, R' = CMe₃) in kondensierter Phase ¹²⁾. Während diese Organo-imino-borane durch thermische Me₃SiHal-Abspaltung in der Gasphase erzeugt wurden, konnten Nöth und Weber 1983 Vertreter der Amino-imino-borane durch baseninduzierte HCl-Eliminierung aus Bis(amino)halogenboranen in Lösung darstellen ¹¹⁾. Spektroskopische, strukturchemische und theoretische Untersuchungen ^{10, 13)} belegen einen hohen, die Dreifachbindung approximierenden π -Bindungsanteil; demzufolge sind Amino-imino-borane, z. B. 1, und Inamine, 1.5, als isostere Verbindungen zu betrachten:



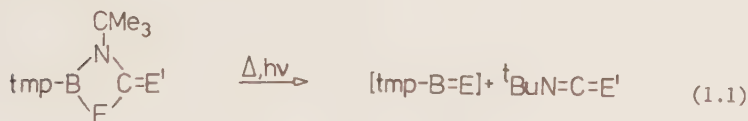
Eigene Untersuchungen sollten klären, ob sich diese strukturelle Verwandtschaft auch in analogem Reaktionsverhalten ausdrückt. In den jeweiligen Kapiteln des allgemeinen Teils erfolgt deshalb ein knapper Vergleich mit bekannten Alkin-Reaktionen.

Zu Beginn der Arbeit waren nur wenige einfache Additionen, die formal betrachtet Insertionsreaktionen des Iminoborans 1 in σ -Bindungen

darstellen, bekannt. Dazu gehören Reaktionen mit aciden Element-Wasserstoffverbindungen ¹⁴⁾ und Borhalogeniden ¹⁵⁾. Weiter kannte man bereits eine Reihe von Lewis-Säure-Base-Reaktionen, die zu Iminoboran-Addukten führen ¹⁶⁾.

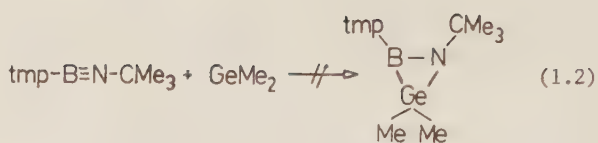
Dieses Bild sollte durch Umsetzungen des Amino-imino-borans 1 mit Metallhydriden (Kap. 2) und Metallhalogeniden (Kap. 3) weiter abgerundet werden. Vor allem aber sollte das Potential des Iminoborans zur Synthese bor-stickstoffhaltiger Heterocyclen ausgelotet werden, die auf anderem Wege bisher nicht oder nur schwer zugänglich sind. Unter anderem verspricht deren Strukturchemie im Vergleich mit C-analogen Ringverbindungen neue, interessante bindungstheoretische Aspekte (Kap. 4).

Im Zuge dieser Umsetzungen wurde in den Cycloaddukten von 1 mit Dichalkogenkohlenstoffen eine Quelle für tmp-B=E - Intermediate gefunden (E = O, S, Se):



Vertreter von Bor-Chalkogen-Doppelbindungssystemen, die sich im Widerspruch zur Doppelbindungsregel befinden, konnten bisher nur durch Hochtemperaturpyrolyse erzeugt werden und in der Gasphase oder Tieftemperatur-Matrix nachgewiesen werden ¹⁷⁾.

Besondere Beachtung galt ferner dem Verhalten von Carbenen und carbenanalogen Spezies gegenüber der BN-Dreifachbindung (Kap. 6). Das unerwartete Ausbleiben einer Reaktion (1.2) von 1 mit Dimethylgermylen veranlaßte, andere Borane mit dieser divalenten Germaniumverbindung umzusetzen, wobei als Synthesziel Bor-Germanium-Heterocyclen angestrebt wurden.



1

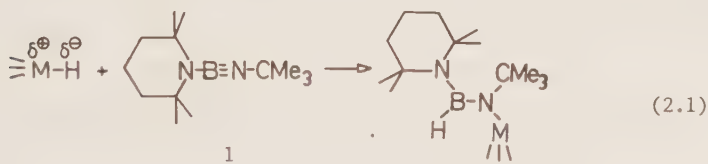
Dieser auf den ersten Blick umständlich erscheinende Weg zu Germylboranen wurde beschritten, da andere Methoden (Salzeliminierung) nach früheren Untersuchungen ¹⁸⁾ nicht nachweislich zum gewünschten Ziel geführt hatten.

2. Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, 1, mit Metallhydriden

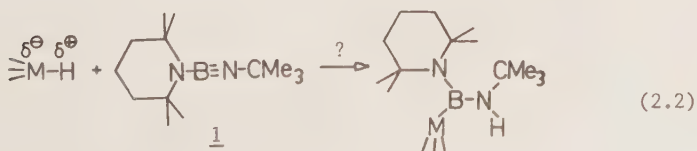
2.1 Einleitung

Aus der Fülle bekannter Metall-Wasserstoff-Verbindungen wurden schwerpunktmäßig die kovalenten Hydride der IV. Haupt- und Nebengruppe in ihrem Verhalten gegenüber dem Aminoiminoboran 1 untersucht. Da Hydrometallierungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe wohldokumentiert sind und in Labor und Technik eine breite Anwendung finden ¹⁹⁾, liegt ausreichendes Material für einen Vergleich des Reaktionsverhaltens von Alkinen und Iminoboranan vor.

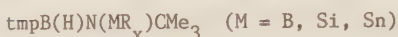
Die Regiospezifität der Addition "basischer" Hydride, also Verbindungen mit negativ polarisiertem Wasserstoff, ist wie in (2.1) dargestellt zu erwarten, da quantenmechanische Berechnungen ²⁰⁾ eine positive Nettoladung am Boratom ergeben:



Zur Klärung von Lewis-Aciditätseinflüssen des Metallzentrums auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurden weiterhin Umsetzungen mit Va- und VIIIA-Hydriden durchgeführt. Schließlich sollte geprüft werden, ob die Einwirkung eines sauren "Hydrides" die regiospezifische Orientierung von (2.1) umkehren kann, so daß Substanzen mit Metall-Bor- σ -Bindungen dargestellt werden könnten.



2.2 Darstellung monomerer N-metallierter Bis(amino)borane



2.2.1 Vorbemerkungen

Die Hydrometallierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Metallhydride der IV. Hauptgruppe erfolgt in Abhängigkeit von Substratstruktur, Katalysator und Solvens alternativ nach drei verschiedenen Mechanismen:

1) Katalysatoren wie $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (Wilkinson-Katalysator) oder H_2PtCl_6 (Speier-Katalysator) beschleunigen die ionisch verlaufende Insertion des ungesättigten Moleküls in die MH-Bindung. Diese Katalyse ist entscheidend für die Hydrosilylierung ²¹⁾ und Hydrogermylierung ²²⁾.

2) Aufgrund der geringen MH-Dissoziationsenergien kann photolytisch oder mit Radikalstartern eine radikalische Kettenreaktion in Gang gesetzt werden. Dieser Reaktionstyp ist für Hydrostannierungen ²³⁾ typisch.

3) Basische Katalysatoren (tertiäre Amine u. ä.) können gewisse aktivierte Silane (HSiCl_3 , PhCl_2SiH) deprotonieren und somit eine ionische Reaktion über Silicium-Anionen einleiten.

2.2.2 Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Catecholboran und Hydriden der 4. Hauptgruppe

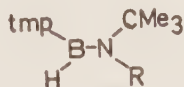
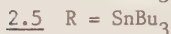
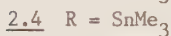
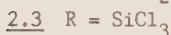
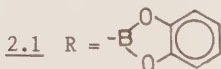
Das Iminoboran 1 kann mit verschiedenen Boranen hydroboriert werden ²⁴⁾. Auch mit dem gegenüber der $\text{C}\equiv\text{C}$ - Bindung wenig reaktiven

s. 2.1 Catecholboran liefert es unter milden Bedingungen nach Gl. (2.1) glatt das Diborylamin 2.1 ²⁵⁾. Diese erhöhte Reaktivität führen wir auf die polare BN-Dreifachbindung von 1 zurück.

Die Hydrometallierung von 1 mit Hydriden der 4. Hauptgruppe wurde systematischer untersucht.

rs. 2.2 Trimethylsilan reagiert selbst beim Einsatz eines großen Überschusses und dreitägigem Erwärmen auf 60 °C nicht mit 1. Dieses Ergebnis ändert sich auch nicht bei Zugabe eines Radikalstarters (10 Mol % Azo-bis(isobutyronitril), 3 d 60 °C), des Hydrosilylierungskatalysators $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ (2 h, 80 °C) oder Vaska's Komplex $(\text{ClIrCO}(\text{PPh}_3)_2$, 10 Mol %, 3 d, 60 °C).

Vers. 2.3 Im Gegensatz dazu erfolgt eine rasche Hydrosilylierung von 1 mit Di-
 Vers. 2.4 methylchlorsilan und Trichlorsilan zu 2.2 bzw. 2.3 auch in Abwesen-
 heit eines Katalysators. Nach NMR-Spektren bilden sich 2.1 - 2.3
 quantitativ; sie wurden in Ausbeuten von 60 - 95 % als farblose nie-
 drig schmelzende Feststoffe isoliert.



2.1 - 2.5

Überraschend ist die Spezifität bei der Hydrosilylierung von 1: es findet ausschließlich Insertion in die SiH- nicht aber in die SiCl-Bindung statt, obwohl für die Chlorosilylierung mit HSiCl₃ eine grössere statistische Wahrscheinlichkeit besteht. Hinzu kommt, daß SiCl₄ mit 1 problemlos unter Chlorosilylierung reagiert (siehe Kap. 3.2). Vom thermodynamischen Standpunkt aus sollte die SiCl-Insertion um ca. 13 kcal/mol günstiger sein als die SiH-Einschiebung (D⁰₂₉₈: SiH = 71.3; BH = 80.7; SiCl = 109; BCl = 131 kcal/mol ²⁶⁾). Da auch die Elektronenaffinität des Chloratoms diejenige des Wasserstoffs bei weitem übersteigt ²⁷⁾, bietet sich als einzige Erklärung der geringere Raumanspruch des Wasserstoffatoms ²⁸⁾ an. Angesichts der sterischen Belastung des Boratoms dürfte deshalb die H-Wanderung bevorzugt sein. Unabhängig vom Problem der Selektivität legen die Ergebnisse der Hydrosilylierung von 1 nahe, daß das Silan ein ausreichend starkes Elektrophil sein muß; dies kann als ein Hinweis auf einen Additions-Insertions-Mechanismus gelten (vgl. Kap. 2.5).

Wenn diese Folgerung richtig ist, müßte die Hydrometallierung in der Reihe Si-H < Ge-H < Sn-H < Pb-H umso leichter erfolgen, je schwerer das Metallatom wird, da die Lewis-Acidität und damit auch die Elektrophilie in dieser Richtung zunimmt.

Vers. 2.5 Dies wird tatsächlich beobachtet. Während Trimethylgerman wie sein Si-Analoges noch nicht mit 1 reagiert, sind mit Me₃SnH und Bu₃SnH
 Vers. die N-stannylierten Borane 2.4 und 2.5 erhältlich. Diese bilden sich
 2.6, 2.7 bei 70 °C in einstündigen Reaktionen in Toluol- oder Hexanlösung. 2.4 und 2.5 sind thermisch labile Flüssigkeiten: bei der Destillation wird 2.4 dehydrostannyliert, 2.5 fällt nach der Destillation nur mit unbefriedigender Ausbeute an.

Die thermische Instabilität der Halogenstannane $H_{4-n}SnHal_n$ sowie der Organylplumbane schlossen eine Übertragung der Hydrometallierungsreaktion auf diese Hydride aus.

2.2.3 NMR-Spektren

Die NMR-Daten der in diesem Kapitel beschriebenen Borane befinden sich in den Tab. 2.1 - 2.3.

2.2.3.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Nach Tab. 2.1 liegen die $\delta^{11}B$ -Werte von 2.1 - 2.5 im Bereich zwischen 34.7 und 39.4 ppm. Im Vergleich mit weniger sperrig substituierten Bis(amino)boranen sind die Borkerne somit schlechter abgeschirmt (zum Vergleich: $(Me_2N)_2BH$: 28.6²⁹⁾). In Übereinstimmung mit den nachfolgend diskutierten Daten geht der Abschirmungsverlust vor allem auf eine verminderte NB- π -Bindung zurück. Dabei sind zwei Einflüsse wirksam:

- 1) Aufgrund der erheblichen sterischen Belastung ist eine Verdrillung eines oder beider Amins substituenten aus der für starke π -Rückbindung erforderlichen all-koplanaren Anordnung in eine propellerartige Konformation zu erwarten, wie in Abb. 2.1 angedeutet ist^{30, 31)}.
- 2) Eine Metall-Stickstoff- π -Wechselwirkung bewirkt eine Elektronenverarmung am betrachteten N-Atom und deshalb einen σ -Elektronenzug auf die BN-Bindung.

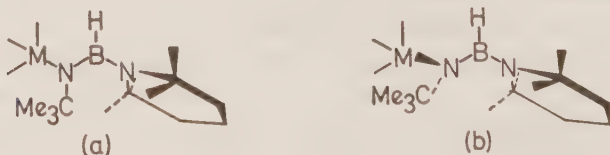


Abb. 2.1: Mögliche Konformationen der Bis(amino)borane 2.1 - 2.5:

- a) ca. 90°-Verdrillung der CN_2 -Ebene des tmp-Ringes aus der N_2BH -Ebene; zweiter Amins substituent etwa koplanar zu BH.
- b) etwa gleichstarke, propellerartige Verdrillung beider Amins substituenten.

Tabelle 2.1: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten von N-metallierten Bis(amino)boranen (in ppm; Halbhöhenbreite in Hz;
LM: 1 = C_6D_6 , 3 = d^8 -Toluol, 4 = CD_2Cl_2 ; CBO = 1,3,2-Benzodioxaborolanyl)



	$\delta^{11}\text{B}$	$^1\text{J}(-^1\text{B}^1\text{H})$	$\delta^1\text{H}$	B-H	CMe_3	CH_2	H ₆ , 7	R	LM
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{CBO})\text{CMe}_3$ <u>2.1</u>	34.7 (430) ^a	123 ^b	4.9 ^c	1.46	1.6-1.3	1.42	Ph: 7.1-6.6		1
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{CMe}_3$ <u>2.2</u>	35.9 (170)	111	5.3 ^d	1.37	1.6-1.3	1.37	SiMe_2 : 0.57		1
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{SiCl}_3)\text{CMe}_3$ <u>2.3</u>	34.6 (160)	126	5.2 ^d	1.38	1.7-1.3	1.40	1.37	-	3
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{CMe}_3$ <u>2.4</u>	39.4 (140)	111	-	1.32	1.5-1.1	1.28	SnMe_3 : 0.40 ^e		1
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{SnBu}_3)(\text{CMe}_3)^f$ <u>2.5</u>	39.2 (380)	g	-	1.34	1.5-1.1	1.28	1.18	Bu: 1.5-0.8	1
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{TiCp}_2)\text{CMe}_3$ <u>2.6</u>	27.0 (375)	h	-----	i	-----	i	-----		1
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{ZrHCp}_2)\text{CMe}_3$ <u>2.7</u>	16.8 (190)	k	-	1.36	1.6-1.2	1.25	1.06	Cp: 5.68 ⁿ	1
$\text{tmpB}(\text{H})\text{N}(\text{ZrClCp}_2)\text{CMe}_3$ <u>2.8</u>	21.5 (250)	1	-	1.57	1.6-1.2	1.20	1.16	Cp: 5.96	1
$\text{tmpBN}(\text{H})\text{CMe}_3[\text{Co}(\text{CO})_4]^m$ <u>2.9</u>	32.4 (530)	/	-	1.67	1.6-1.2	1.60	1.47	N-H: 3.28	4

a: BO_2N : 24.4 (280); b: 94°C , CDCl_3 ; c: -54°C , CDCl_3 ; d: -54°C ; e: $^2\text{J}(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 55.1$ Hz; f: im
Gem. mit 10% Bu_3SnH ; g: ^1H -gek.: 420 Hz; h: ^1H -gek.: 460 Hz; i: Paramagnetismus! k: ^1H -gek.: 240
Hz; l: ^1H -gek.: 330 Hz; m: Spektrenaufnahme bei -20°C ; n: 4.8 (1 H, d, $^2\text{J}(\text{HH}) = 5$ Hz, Zr-H)

Tabelle 2.2: ^{13}C -, ^{14}N - und IR-Daten von N-metallierten Bis(amino)boranen (Verschiebungen in ppm;
IR-Frequenzen in cm^{-1} ; LM: 1 = C_6D_6 , 4 = CD_2Cl_2)



	$\delta^{13}\text{C}$			$\delta^{14}\text{N}$			LM	IR
	C1,5	N-C	C2,4 C6,7	C(CH ₃) ₃ C3	R			
<u>2.1</u>	55.49	52.97	37.03	33.63	31.26 15.76	Ph: 111.42, 121.66, 149.13	1	ν_{BH_t} 2482 w
<u>2.2</u>	55.32	54.91	37.95	35.74 32.08	32.43 16.10	Si-C: 8.75	1	ν_{BH_t} 2460 sh, 2420 m
<u>2.3</u>	55.59	56.67	36.69	34.75 32.68	31.62 15.39	/	1	ν_{BH_t} 2510, 2492
<u>2.4</u>	52.60	55.43	40.38	36.08 26.85	34.88 ^a 18.52	Sn-C: 2.11 ^b	1	2460, 2440 m
<u>2.5^c</u>	52.58	55.16	40.44	35.53 27.28	34.92 ^d 18.58	Bu: C α 18.75 ^e C β 29.09 ^f C γ 27.79 ^g C δ 13.79	1	ν_{BH_t} 2413 sh, 2385 m
<u>2.6</u>	----- i -----						1	ν_{BH_b} 1835 w, 1787 s
<u>2.7</u>	51.46	53.90	40.90	35.30 24.90	31.57 18.65	Cp: 104.14	1	ν_{BH_b} 1875 m, breit ν_{ZrH} 1555 w ?
<u>2.8</u>	51.66	56.72	40.73	35.17 26.39	32.34 18.24	Cp: 112.59	1	ν_{BH_b} 1910 sh, 1887 s
<u>2.9ⁱ</u>	58.54	62.67	38.51	30.94	32.08 17.25	/	4	ν_{NH} 3275 w ν_{CO} 1895 vs

$^3\text{J}(^{13}\text{C}_{119}\text{Sn}) = 14 \text{ Hz}$; b: $^1\text{J}(^{13}\text{C}_{119}\text{Sn}) = 388 \text{ Hz}$; c: im Gem. mit 10% Bu_3SnH ; d: $^3\text{J}(^{13}\text{C}_{119}\text{Sn}) = 11 \text{ Hz}$; e: $^1\text{J}(^{13}\text{C}_{119}\text{Sn}) = 360 \text{ Hz}$; f: $^2\text{J}(^{13}\text{C}_{119}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$; g: $^3\text{J}(^{13}\text{C}_{119}\text{Sn}) = 76 \text{ Hz}$; h: Paramagnetismus!; i: Spektrenaufnahme bei -20°C .

Während mit den o. g. Argumenten der Abschirmungsverlust des Diborylamins 2.1 und der N-silylierten Borane 2.2 und 2.3 befriedigend erklärt werden kann, bedürfen die $\Delta^{11}\text{B}$ -Werte der Silicium- und Zinnverbindungen einer weiteren Erklärung ³⁴⁾.

Die Borverschiebung ist von Nachbargruppen-Effekten abhängig. Dabei handelt es sich um einen Anisotropieeffekt, der das NMR-Signal des direkt an ein Element aus einer höheren Periode gebundenen Atoms zu höherem, Atome entfernterer Bindungssphären jedoch zu niedrigerem Feld verschiebt ^{29, 32, 33)}. Die unterschiedlichen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der silylierten und stannylierten Aminoborane sind also auf den größeren Anisotropieeffekt des schwereren Zinnatoms zurückzuführen.

Im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum erscheinen Dublett-Signale mit Kopplungskonstanten zwischen 111 und 126 Hz. Diese sind diagnostisch für ein terminales BH-Strukturelement mit sp^2 -hybridisiertem Boratom ²⁹⁾.

2.2.3.2 ^1H -NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen 2.1 - 2.5 entsprechen den postulierten Konstitutionen. Mit Ausnahme von 2.1 beobachtet man für die tmp-Methylgruppen stets zwei Singulett-Signale. Da diese sehr nahe am Signal der CMe_3 -Gruppe liegen, gelang es nicht, die freie Enthalpie der Rotation um die BN-Bindung durch temperaturabhängige Messungen zu ermitteln. Die borgebundenen Protonen spalten durch Kopplung mit dem Quadrupolkern Bor ($I = 3/2$) bei RT zu vier breiten, intensitätsschwachen Signalen auf ³⁵⁾. Durch Abkühlen wird die Quadrupolrelaxation beschleunigt, $T_{\text{Q}}(^{11}\text{B})$ also verkürzt. Dieser Effekt führt zu einer Unterdrückung der HB-Kopplung. Bei -59°C aufgenommene Spektren zeigen deshalb breite Singulett-Signale der BH-Protonen zwischen 4.9 und 5.2 ppm.

2.2.3.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Während die Atome C 6, 7 des tmp-Restes in 2.1 wie die entsprechenden Protonen ein Singulett-Signal verursachen und damit bei RT freie Drehbarkeit um die BN-Bindungen anzeigen, ist für die übrigen

Verbindungen in Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Spektren eine Aufspaltung der tmp-Methylgruppen in zwei gleich intensive Signale zu beobachten. Für die tmp-Ringkohlenstoffe erscheint jeweils ein Signal. Dies widerlegt die in Abb. 2.1 mit b) bezeichnete starre Verdrillung beider Aminsustituenten, da in diesem Falle Nichtäquivalenz der Kohlenstoffatome 1/5 und 2/4 zu erwarten wäre. Folglich ist mindestens ein Aminsustituent frei drehbar.

2.2.3.4 ^{14}N -NMR-Spektren

Die ^{14}N -Kernresonanzspektren der N-silylsubstituierten Aminoborane 2.2 und 2.3 zeigen zwei Signale jeweils etwa gleicher Intensität bei ca. -240 und -300 ppm. Unterschiedliche Abschirmung boryl-substituierter ^{14}N -Kerne kann nach Untersuchungen von H. Nöth et al. ³²⁾ mit der BN-Bindungsordnung korreliert werden: mit abnehmender BN-Bindungsstärke geht eine steigende Abschirmung des ^{14}N -Kernes einher. Da diese bei Aminoboranen in erster Linie vom Verdrillungsgrad des NR_2 -Substituenten abhängt, der wiederum von dessen sterischem Anspruch diktiert wird, rührt das Signal bei höherem Feld vom sperriger substituierten N-Atom, also dem der tmp-Gruppe her (z. B.: $\delta^{14}\text{N}$: $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BCl}$ = -304; $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ = -339 ppm ³²⁾).

Neben konformativen Effekten sind für die chemische Verschiebung des Si-gebundenen N-Atoms zwei gegenläufige Effekte, die durch den Silylrest hervorgerufen werden, verantwortlich: dem durch den elektropositiven Charakter von Si verursachten +I-Effekt wirkt ein -M-Effekt (p_π - d_π -Bindung entgegen). Bei Tris(alkyl)-Silylaminoboranen überwiegt der Einfluß des +I-Effektes, so daß insgesamt ein Hochfeldshift beobachtet wird (z. B.: $\text{Me}_3\text{CN}(\text{H})\text{BMe}_2$: -244; $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{H})\text{BMe}_2$: -282 ppm ³⁷⁾). Chlorsubstitution am Si bewirkt zwar eine Elektronenverarmung der SiN-Bindung, jedoch zeigen die folgenden Beispiele von Aminosilanen, daß der elektropositive Effekt des Si nicht ins Gegenteil verkehrt wird, sondern der Einfluß einer SiCl_3 -Gruppe mit dem eines CMe_3 -Restes vergleichbar ist: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$: -355; $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NH}$: -326; $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$: -297; $i\text{PrCMe}_3\text{NH}$: -298 ppm ³⁸⁾). Die ^{14}N -Tiefeldsignale werden also nicht durch eine Konkurrenz der N-Substituenten B und Si um das freie Elektronenpaar am Stickstoff verursacht, sondern, wie oben ausgeführt, durch eine starke BN- π -Bindung bei koplanarer Einstellung eines Aminsustituenten. Die ^{14}N -Daten legen deshalb eine Konformation nahe, wie sie in Abb. 2.1a wiedergegeben ist.

Die ^{14}N -Kerne im Diborylamin 2.1 sind NMR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden: man beobachtet nur ein breites Hochfeldsignal bei -295 ppm. Dies ist zu erwarten, da ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren freie Drehbarkeit um die BN-Bindungen bei RT belegen. Gegenüber $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NMe}$ mit $\delta^{14}\text{N} = -210 \text{ ppm}$ ³⁷⁾ ist aber ein aufgrund größerer Sperrigkeit zu erwartender Hochfeldshift, also ein Hinweis auf schwache π -Bindung, zu verzeichnen.

2.2.3.5 ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Spektren

Neben den in Abb. 2.1 dargestellten Konfigurationen ist, speziell im Falle der N-stannylierten Verbindungen 2.4 und 2.5, Vierringbildung durch Koordination des tmp-N-Atoms am Metall denkbar (siehe Kap. 3.3). Dagegen sprechen neben den ^{13}C - auch die ^{29}Si - und ^{119}Sn -Daten. Letztere erlauben die sichere Identifikation höher koordinierter Spezies.

Tabelle 2.3: ^{29}Si - und ^{119}Sn -Daten sowie Kopplungskonstanten der N-metallierten Bis(amino)borane 2.2 - 2.5 (Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz; LM: 1 = C_6D_6 , 3 = d^8 -Toluol, 5 = C_6H_6 , 9 = Reinsubstanz)

	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$^1\text{J}(^{13}\text{C}^{119}\text{Sn})$	$^2\text{J}(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$	LM
<u>2.2</u>	+3.70				3
<u>2.3</u>	-21.2				5
$\text{Me}_2\text{NSiCl}_3$ ¹³⁾	-25.5				9
<u>2.4</u>		+27.40	388	55.1	1
<u>2.5</u>			360		1
$\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ ¹⁴⁾		+60	380		5

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ belegen eindeutig die Tetrakoordination. Zwar ist der Zinnkern in 2.4 im Vergleich mit $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ um etwa 30 ppm besser abgeschirmt; diese Differenz ist jedoch angesichts des großen δ -Bereichs der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie nicht als ein Hinweis auf Fünffachkoordination zu betrachten. Zudem entspricht der Wert der (CSn)-Kopplung mit 388 Hz einer Tetrakoordination (für fünffach koordiniertes R_3SnX wären etwa 450 - 480 Hz zu erwarten ⁴¹). Auch der Betrag der (HSn)-Kopplung führt zum gleichen Ergebnis ⁴².

2.2.4 IR-Spektren

Für monofunktionelle terminale Borane erwartet man zwei Banden im Bereich zwischen 2.300 und 2.500 cm^{-1} ($\nu_{10\text{BH}}$ und $\nu_{11\text{BH}}$). Alle betrachteten Borane zeigen zwar in diesem Bereich Banden, jedoch wird nicht in allen Fällen das erwartete Muster beobachtet: das IR-Spektrum von 2.3 weist zwischen 2440 und 2510 cm^{-1} vier fast gleich starke Resonanzen auf. Bei 2.1 ist die BH-Bindung so schwach, daß keine ^{10}B -Schulter zu erkennen ist.

2.2.5 Massenspektren

Die Massenspektren der untersuchten Borane belegen den monomeren Charakter der Verbindungen. Von 2.1 - 2.3 beobachtet man die Molekülpeaks in allerdings geringer Intensität. (M^+ -15) tritt dagegen wesentlich häufiger auf (2.1: Basispeak, 2.2: 89 %, 2.3: 27 %). Die thermische Stabilität der Zinnverbindung 2.4 ist allerdings schon so gering, daß als Bruchstück höchster Masse nur das Stannazanspaltungsfragment (M^+ - SnMe_3) mit $m/e = 223$ erscheint.

2.3 Darstellung von μ -H-Metallaboranen $\overline{\text{tmpB}(\mu\text{H})\text{MR}_x\text{NCMe}_3}$

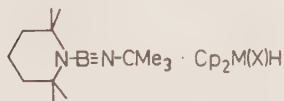
2.3.1 Vorbemerkung

Titanverbindungen spielen eine wichtige Rolle als Katalysatoren für Hydro- oder Carbometallierungen von Alkenen und Alkinen. So vermutet man bei der TiCl_4 -katalysierten Addition bestimmter Alane (LiAlH_4 , Alkylalane oder Sesquichloride) eine intermediäre Hydrotitanierung der ungesättigten Substrate ⁴³⁾.

Stabiler und deshalb besser untersucht sind die Produkte der Umsetzung molekularer Zirkoniumhydride, vor allem $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$, dem Schwartz'schen Reagenz mit Alkenen ⁴⁴⁾. Die Hydrozirkonierung erfolgt regiospezifisch in der Weise, daß das Zr-Atom das sterisch am wenigsten abgeschirmte C-Atom angreift (deshalb Bildung von anti-Markownikow-Produkten). Bei Alkinen wird neben der Acetylenhydrogenierung ein weiterer Reaktionsweg beobachtet, der zu Zirkona-cyclopentadien-Derivaten führt ⁴⁵⁾.

2.3.2 Umsetzung des Amino-iminoborans 1 mit Cyclopentadienyltitan- und -zirkoniumhydriden *

Läßt man bei -78°C in THF auf violettes dimeres Cp_2TiH ⁴⁶⁾ das Amino-iminoboran 1 einwirken, dann verschwindet beim langsamen Erwärmen auf -20°C die violette Farbe und es scheidet sich ein bräunliches Pulver, das paramagnetische Hydrotitanierungsprodukt 2.6 ab. Die sehr schwer löslichen Zirkoniumhydride Cp_2ZrH_2 und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ setzen sich in Toluol-Lösung mit 1 innerhalb 24 Stunden bzw. 8 Tagen bei RT zu den kristallinen μ -Hydridoboranen 2.7 und 2.8 um ²⁴⁾. Deren spektroskopische Daten sind in den Tabellen 2.1 und 2.3 aufgeführt.



1

2.6 M = Ti

2.7 M = Zr X = H

2.8 M = Zr X = Cl

* Die Umsetzungen mit den Zirkoniumhydriden wurden gemeinsam mit Herrn Dr. D. Männig durchgeführt.

2.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der Addukte 2.6 - 2.8

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Zirkoniumverbindungen (2.7: 16.8; 2.8: 21.5 ppm) liegen, verglichen mit den in Kap. 2.2 beschriebenen Boranen, um etwa 20 ppm bei höherem Feld. Auch 2.6 besitzt mit $\delta^{11}\text{B} = 27.0$ ein recht gut abgeschirmtes Boratom, jedoch wird dieser Wert zu einem nicht vorhersagbaren Anteil vom paramagnetischen Beitrag σ_p der Verschiebung beeinflusst ²⁹). Die ^1H -gekoppelten ^{11}B -Kernresonanzspektren zeigen keine Aufspaltung in Dublett-Signale, sondern lediglich eine signifikante Halbhöhenverbreiterung von 25 - 30 %. Die tmp-Methylgruppen führen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zu zwei Signalen gleicher Intensität. Bei 2.7 sind die C 6/7-Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum sehr breit; dies ist als ein Hinweis auf Koaleszenzphänomene nahe RT zu werten. Die quartären Kohlenstoffatome C 1/5 sind gut abgeschirmt ($\delta^{13}\text{C}$, 2.7: 51.46, 2.8: 51.66 ppm), ein Hinweis auf eine schwache BN- π -Bindung.

In den IR-Spektren ist das Gebiet zwischen 2.300 und 2.500 cm^{-1} bandenfrei. Somit können keine terminalen BH-Bindungen vorliegen. Die Titanverbindung 2.6 zeigt aber eine intensive Bande bei 1787 cm^{-1} (Abb. 2.2). Diese liegt im Vergleich zu der im IR-Spektrum von Cp_2TiBH_4 beobachteten BH_b -Bande (1945 cm^{-1}) ⁴⁶) bei niedrigeren Wellenzahlen, jedoch deutlich höher als eine terminale TiH-Resonanz, wie sie z. B. im monomeren Cp^*TiH_2 auftritt (1560 cm^{-1}) ⁴⁷). Diese Daten belegen die Anwesenheit von TiHB-Brücken in 2.6.

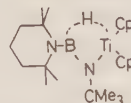
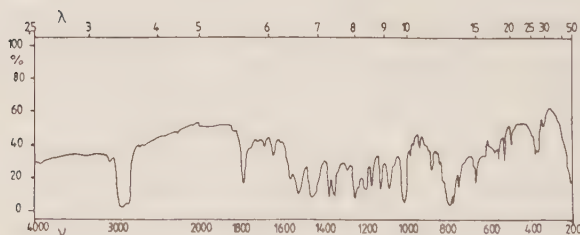
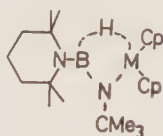
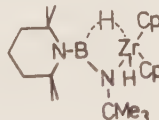


Abb. 2.2: IR-Spektrum von 2.6 (in Nujol)

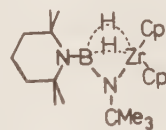
Entsprechende Folgerungen lassen sich aus den IR-Spektren der Zirkoniumverbindungen ziehen: Banden bei 1875 bzw. 1887 cm^{-1} werden ZrHB-Brücken in 2.7 und 2.8 zugeordnet. Auch diese Resonanzen sind analog 2.6 niederfrequenter als die in $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{H})_2\text{BH}_2$ (ν_{BH_b} : 1945, ν_{ZrH} : 1620 cm^{-1}) ⁴⁷⁾. Aus den genannten Daten lassen sich die in Abb. 2.3 dargestellten Strukturvorschläge ableiten. Für ein zweifach verbrücktes 2.8, also (c) in Abb. 2.3, spricht die im Vergleich zur Chlorverbindung 2.7 um 5 ppm bessere Abschirmung im ^{11}B -NMR-Spektrum. Dagegen ordnen wir eine schwache IR-Bande bei 1555 cm^{-1} sowie ein Dublett- ^1H -NMR-Signal der Intensität 1 H bei 4.8 ppm einer terminalen ZrH-Funktion zu ²⁰¹⁾. Da diese Daten eindeutig für ein monoverbrücktes 2.8 sprechen und auch die H-Verbindung des Paares $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{Cl}$ ⁴⁸⁾ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)\text{H}$ ⁴⁹⁾ ein um 6 ppm besser abgeschirmtes B-Atom besitzt, ist (b) für 2.8 eindeutig zu favorisieren ⁵⁰⁾.



(a)



(b)



(c)

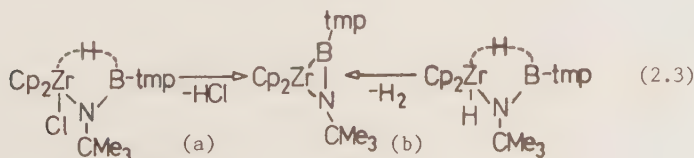
2.6 M = Ti 2.7 M = ZrCl

2.8

Abb. 2.3: Strukturvorschläge für die Addukte 2.6 - 2.8

Während man für 2.6 und 2.8 massenspektroskopisch den Molekülpeak findet, ist im Falle von 2.7 als Bruchstück höchster Masse nur das um 2 Masseneinheiten leichtere Dehydrierungsprodukt erkennbar, das bei einer Beschleunigungsspannung von 70 eV mit 47 % Häufigkeit auftritt und im 15 eV - Spektrum den Basispeak bildet. Dasselbe Bruchstück tritt auch beim massenspektrometrischen Zerfall von 2.8 via Dehydrohologenierung mit einer Häufigkeit von 6 % (70 eV) bzw. 14 % (18 eV) auf (Abb. 2.4).

Die massenspektrometrisch beobachteten Reaktionen (2.3a, b) konnten für den Grundzustand chemisch nicht verifiziert werden: 2.7 sublimierte bei 140 $^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr unverändert. Auch die mehrtägige Einwirkung von $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ auf 2.8 führte zu keiner Reaktion.



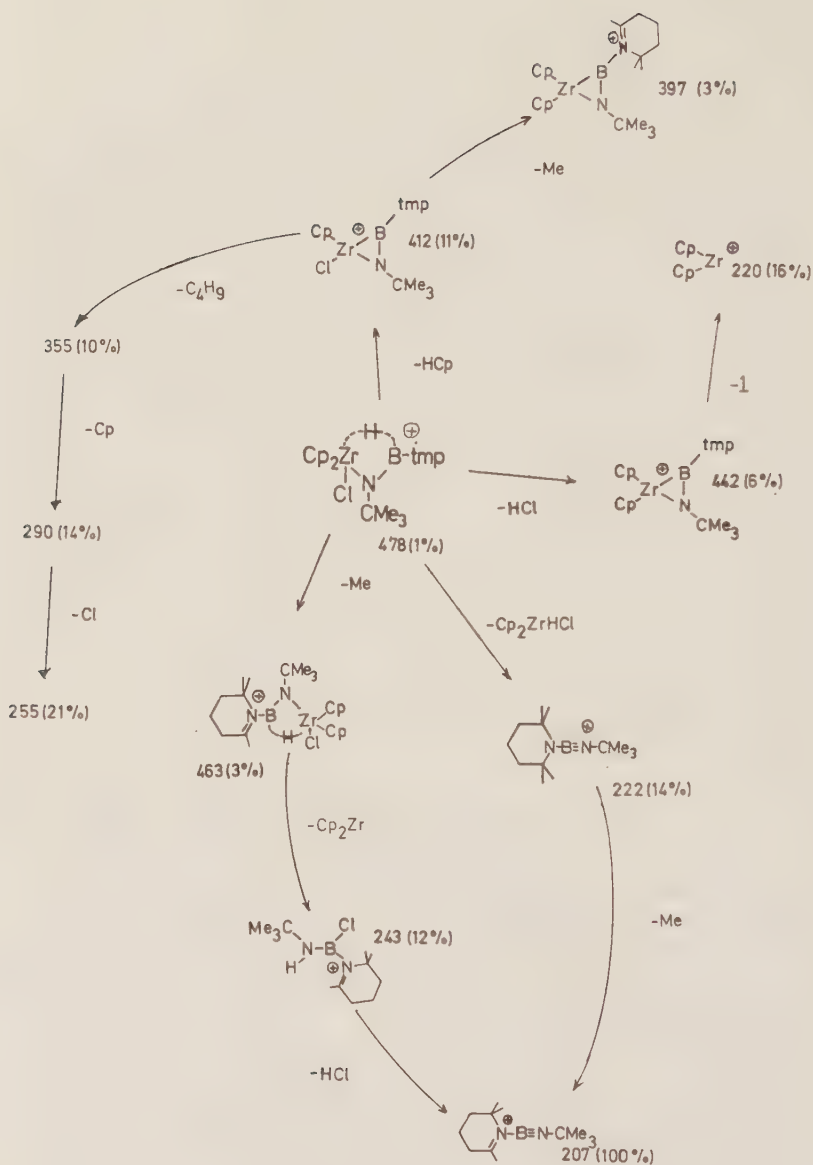


Abb. 2.4: Zerfallsschema von 2.8 (m/e; 70 eV; 70 °C; ^{11}B , ^{35}Cl , ^{90}Zr).

Nur Fragmente mit rel. Häufigkeit > 1 % und m/e $\geq$ 207 sind berücksichtigt.

2.3.4 Röntgenstrukturanalyse von μ -Hydrido-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-zirkonium-tert.-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amidchlorid, 2.8

Um zwischen den in Abb. 2.3 dargestellten Strukturvorschlägen zu entscheiden, wurde 2.8 röntgenographisch untersucht ^{24, 48}). Die Züchtung eines für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalles erfolgte durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte CH_2Cl_2 -Lösung von 2.8. Die farblosen Kristalle sind monoklin, als Raumgruppe wurde $P2_1/n$ mit $Z = 4$ ermittelt.

Abbildung 2.5 zeigt einen ORTEP-Plot, Tabelle 2.4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel (detailliertere Angaben siehe ²⁴).

Das zentrale Zirkoniumatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wenn man die Zentren C_x und C_y der η^5 -gebundenen Cp-Liganden und der Atome H1, Cl und N1 betrachtet. Jeder Cp-Ring weist zwei längere und drei kürzere CC-Abstände auf. Die thermischen Parameters des Ringes C(F) - C(K) legen eine Fehlordnung nahe, seine CC-Bindungen sind im Durchschnitt kürzer (1.352(9) Å) und mit größeren Standardabweichungen behaftet als die CC-Bindungen des Cp-Ringes C(A)-C(E) (1.395(4) Å).

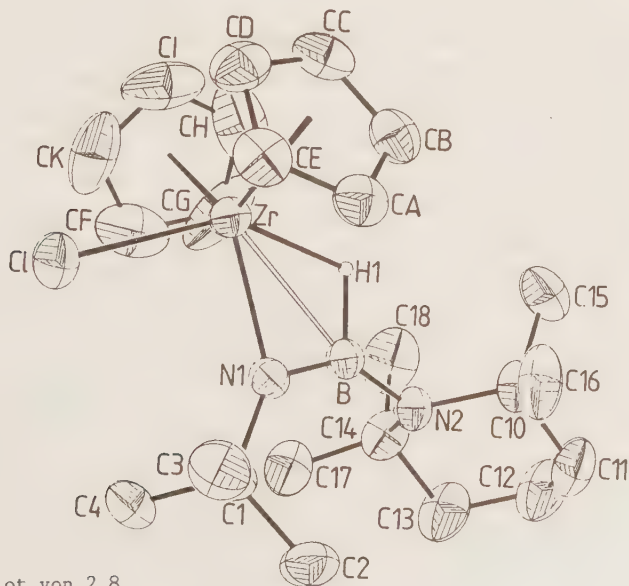


Abb. 2.5: ORTEP-Plot von 2.8

Tab. 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen (in Å bzw. Grad) von 2.8

Zr - C1	2.551(1)	Zr - N1	2.211(2)	Zr - H	1.96(2)
Zr - B	2.627(2)	B - N1	1.360(3)	B - N2	1.459(4)
B - H	1.25(1)	N1 - C1	1.497(3)	N2 - C10	1.499(4)
C1-Zr-H	146.3(6)	C1-Zr-B	119.4(2)	C1-Zr-N1	88.7(1)
Zr-N1-B	91.5(2)	Zr-N1-C1	137.8(2)	C1-N1-B	130.5(2)
N1-B-N2	140.3(3)	N1-B-H1	102.3(9)	N2-B-H	117.4(9)
B-N2-C10	115.9(2)	B-N2-C14	120.1(3)	C10-N2-C14	117.7(2)
B-H1-Zr	107.7(12)	C _x -Zr-C1	99.8	C _y -Zr-C1	98.3
C _x -Zr-C _y	122.3	C _x -Zr-N1	114.1	C _y -Zr-N1	120.6

(C_x, C_y : Zentren der Cp-Ringe)

Charakteristisches Strukturelement für 2.8 ist ein ZrHBN-Vierringsystem. Mit 1.360 Å liegt eine kurze BN-Bindung vor, die als Doppelbindung anzusehen ist (1.37 Å in Me₂NBCl₂⁵¹), 1.33 Å in [(R₂N)₂B]⁺⁵²). Die ZrN-Bindung ist nur geringfügig länger als in Verbindungen von Zr(IV) mit sp²-hybridisierten N-Atomen (2.070 Å in [ClZr{N(SiMe₃)₂}]⁵³), 2.167 Å in Cp₂Zr{NC₄H₄}₂ sowie 2.198 Å in [Zr{NC₄H₄}₆]²⁻⁵⁴). Sowohl der BH- als auch der ZrH-Abstand entsprechen einer Brückenfunktion (1.25 - 1.35 Å in μ-Aminodiboranen⁵⁵), sowie 1.73 - 1.88 Å in H-verbrückten Cp₂Zr-Verbindungen⁵⁶).

2.8 enthält somit ein neuartiges Bindungssystem, das an ein μ-Metallaboran erinnert. Es unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß das Boratom nur dreifach koordiniert ist. Der ZrB-Abstand übertrifft nur um 0.18 Å den für eine kovalente ZrB-Bindung zu erwartenden (2.45 Å). Dies steht im Einklang mit einer ZrHB-Mehrzentrenbindung und die dadurch gegebene ZrB-Wechselwirkung dürfte die gute elektronische Abschirmung des Boratoms im NMR-Experiment bewirken.

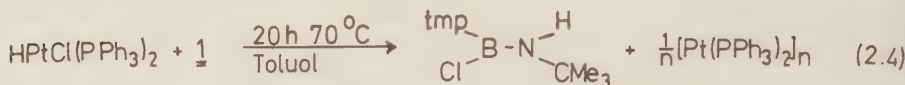
Die tmp-Gruppe ist stark gegen die ZrHNB-Vierringebebene verdrillt. Die Cl10-N2-Cl14-Ebene schneidet letztere in einem Winkel von 77° . Damit findet die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum entnommene Konformation auch im festen Zustand seine Parallele. Die mit $1.459 \text{ \AA}$ relativ lange BN2-Bindung besitzt Einfachbindungscharakter ⁵⁷⁾.

2.4 Weitere Umsetzungen des Amino-iminoborans 1 mit "basischen" Hydriden ⁵⁸⁾

Vers. 11-2.14 Die vorstehend beschriebenen Hydrometallierungsreaktionen legen nahe, daß 1 mit zahlreichen weiteren molekularen Übergangsmetallhydriden im Sinne einer Hydrometallierung reagieren könnte. Da dabei das H-Atom offensichtlich als Hydrid-Ion wandert, wurde 1 mit den Hydriden Cp_2TaH_3 (30 h, 65°C), $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}(\text{CO})\text{H}$ (6 d, RT), $(\text{PPh}_3)_4\text{RhH}$ (60 h, 70°C) und $(\text{PPh}_3)_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ (48 h, 90°C) umgesetzt. In allen Fällen fand jedoch keine Hydrometallierung statt, sondern lediglich Dimerisierung des Amino-imino-borans zum Diazadiboretidin 2. Am stärksten überraschte zunächst das Ausbleiben einer Reaktion zwischen 1 und Cp_2TaH_3 , dessen Basizität eine nahe Verwandtschaft mit Cp_2ZrH_2 belegt ⁵⁹⁾. Einsichtig wird dieses Verhalten aber durch die Überlegung, daß die Tantalverbindung eine 18-Elektronen-Spezies ist, wohingegen das Zirkoniumhydrid mit 16 Elektronen koordinativ ungesättigt ist. Die Chemie dieser beiden Verbindungen gegenüber CC-Doppel- und Dreifachbindungen ist deshalb eine andere. Während molekulare Zr-Hydride Alkene nach einem ionischen Mechanismus addieren (Kap. 2.3.1), muß im Falle des Tantalhydrids zuerst durch homolytische TaH-Bindungsspaltung (H_2 -Abdissoziation bei 130°C) die aktive, ungesättigte Verbindung $[\text{Cp}_2\text{TaH}]$ in situ erzeugt werden ⁶⁰⁾, Bedingungen, die bei der Umsetzung mit 1 nicht gegeben waren.

Auch die drei übrigen Hydride sind gesättigte 18-Elektronen-Verbindungen. Jedoch besitzen diese labile Liganden; in Lösung sollte deshalb eine gewisse Konzentration an ungesättigter Spezies vorliegen, so daß eine Addition des Iminoborans möglich sein sollte. Aber in diesen Fällen wirken sich sterische Effekte, mangelnde Polarität der MH-Bindung sowie geringe Elektrophilie des Metallzentrums reaktivitätsmindernd aus.

rs. 2.15 Dagegen konnte mit dem 16-Elektronen-Platinhydrid $\text{trans-[HPtCl(PPh}_3)_2]$ zwar keine Hydroplatinierung, wohl aber eine HCl-Eliminierung nach (2.4) beobachtet werden:



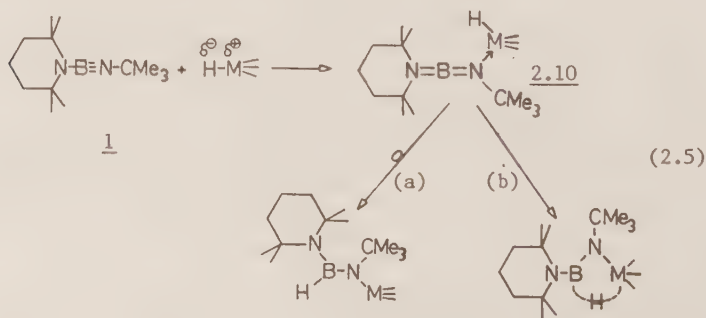
Über eine analoge Reaktion berichteten Lappert und Sanger, die bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti(NMe}_2)_2$ mit $\text{HPtCl(PPh}_3)_2$ neben Cp_2TiCl_2 und Dimethylamin einen Pt(0)-Cluster erhielten ⁶¹⁾. Ferner wurde in jünger Zeit der Deprotonierungsmechanismus von $\text{trans-[PtH(Cl)(P}^t\text{t}_3)_2]$ mit Diazoniumsalzen aufgeklärt ⁶²⁾. Alle diese Reaktionen lassen sich unter der Annahme eines aciden Charakters des Pt-gebundenen Wasserstoffs verstehen.

2.5 Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Die experimentelle Evidenz zur Hydrometallierung läßt sich am besten mit einem polaren Mechanismus in Einklang bringen. Danach erfolgt die Bildung der BH-Bindung zweistufig nach (2.5):

- i) im ersten Schritt greift der elektrophile Iminostickstoff am Metall unter Bildung des Addukts 2.10 an;
- ii) im zweiten Schritt erfolgt eine Hydridwanderung zum aciden Bor-Zentrum (a).

Falls das Metallzentrum hinreichend acide ist, bildet sich eine B-H-M-Mehrzentrenbindung aus (b):



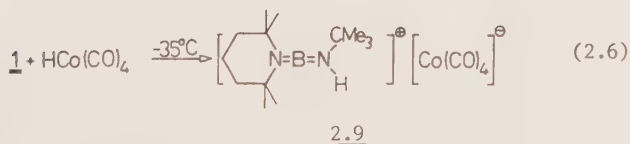
Für diesen Mechanismus und gegen eine Radikalreaktion sprechen die folgenden Beobachtungen:

- a) Lewis-Säure-Base-Addukte von 1 (2.10) können dann isoliert werden, wenn keine anionisch wanderungsfähigen Gruppen (z. B. H^-) an das Metall gebunden sind (siehe Kap. 3.4 und 5).
- Vers. 2.2a-c b) Eine Reaktion zwischen 1 und Me_3SiH kann weder durch Radikalstarter (AIBN) noch durch Hydrosilylierungskatalysatoren initiiert werden.
- Vers. 2.3 b c) Durch Zugabe von Radikalfängern (Hydrochinon) wird die Reaktion zwischen 1 und $Me_2Si(H)Cl$ nicht verlangsamt.
- d) Die Ausbeute an Hydrometallierungsprodukten ist NMR-spektroskopisch quantitativ. Es gibt keine Hinweise auf Nebenprodukte wie Disilane etc., deren Bildung im Falle einer radikalischen Hydrometallierung von 1 nicht unwahrscheinlich wäre.

2.6 Umsetzung des Amino-iminoborans 1 mit Tetracarbonylkobalthydrid

$HCo(CO)_4$ ist mit seinem pK_s -Wert < 1 als eine starke Säure anzusprechen ⁶³. Es entwickelt deshalb mit vielen hydridischen Spezies, wie Silanen, Stannanen u. ä., Wasserstoff ⁶⁴.

- s. 2.16 Mit dem Amino-iminoboran 1 reagiert es bei $-35^\circ C$ in Toluol-Lösung zum farblosen, oberhalb $-20^\circ C$ zersetzlichen Produkt 2.9, das in Kohlenwasserstoffen unlöslich, in Chloroform mäßig und in Methylenchlorid gut löslich ist. Wie nachstehend belegt, erfolgt eine Reaktion nach Gl. (2.6):

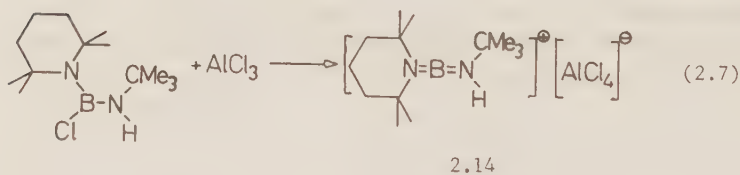


Wegen der Thermolabilität des Produktes wurden die spektroskopischen Daten bei $-20^\circ C$ aufgenommen.

Im IR-Spektrum tritt eine NH-Bande bei 3275 cm^{-1} auf. Auch im Protonenresonanzspektrum gibt sich ein Amin-Wasserstoff durch ein breites Singulett bei $\delta^1H = 3.28$ zu erkennen. Das IR-Spektrum wird von einer

sehr intensiven, symmetrischen Bande einer Carbonylschwingung (1895 cm^{-1}) dominiert, die für das Vorliegen tetraedrischer $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Anionen spricht (1886 cm^{-1} ⁶⁴). Das bei thermischer Zersetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entstehende $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ weist demgegenüber Resonanzen bei 1885, 2025, 2043 und 2070 cm^{-1} auf ⁶⁵). Im ^{59}Co -NMR-Tieftemperaturspektrum findet man nur ein Signal bei 3030 ppm, das dem Tetracarbonylcobaltat-Anion zuzuordnen ist ($\delta^{59}\text{Co}$: $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (H_2O) 3.100; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Hexan) 2.200; $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (Pentan) 3720 ppm ⁶⁴). Im ^1H -gekoppelten ^{59}Co -Spektrum tritt im Gegensatz zu $\text{HCo}(\text{CO})_4$ keine Linienverbreiterung auf. Für die Bildung eines Borkations mit allenanaloger Gerüststruktur sprechen ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten: die quartären C-Atome zeigen eine drastische Tieffeldverschiebung (C 8: 62.67, C 1/5: 58.54 ppm) und auch das zentrale Boratom erfährt den für Heterokumulene charakteristischen Tieffeldshift von 4.7 nach 32.4 ppm, verbunden mit einer beträchtlichen Linienbreite ($h_{1/2} = 530\text{ Hz}$) ¹³). Im IR-Spektrum von 2.9 ist allerdings die Allenschwingung zwischen 1800 und 1850 cm^{-1} nicht zu entdecken, vermutlich, weil sie durch die äußerst intensive CO-Bande verdeckt wird.

Ein zu 2.9 analoges Borkation 2.14 konnte S. Weber ¹³) auf anderem Wege erhalten:

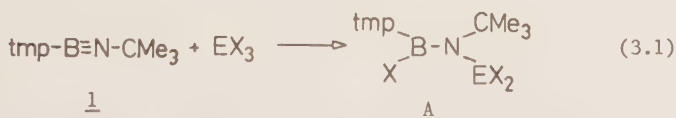


Wenn 2.14 auch nur unvollständig charakterisiert werden konnte, belegen doch ^{11}B -NMR-Daten (2.14: 35.4 ppm, $h_{1/2} = 420\text{ Hz}$) und die rasche Zersetzung beider Verbindungen bei RT ihre große Ähnlichkeit.

3. Umsetzung von (tert -Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, 1, mit Metallhalogeniden

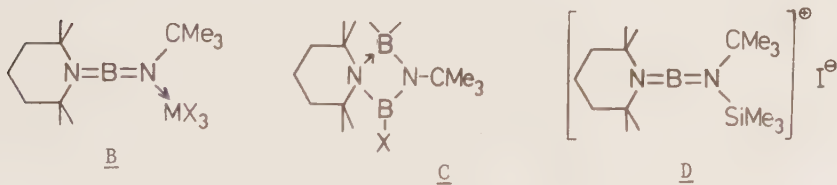
3.1 Einleitung

N-funktionalisierte Bis(amino)halogenborane sind eine bisher noch recht wenig untersuchte Verbindungsklasse. Lediglich N-Silylderivate sind in größerer Anzahl beschrieben ^{31, 68, 69}). Hierzu gesellten sich in jüngster Zeit eine Reihe von N-Stannylaminoboranen ⁷⁰). Offenkettige N-Phosphor-, N-Arsen- und N-Antimon-Verbindungen vom Typ A ^{71, 72}) wurden aus Amino-borimiden und Vb-Elementverbindungen nach (3.1) erhalten:



E = P, As, Sb X = Hal, OR u. a.

Bei der Umsetzung von Elementhalogeniden der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente mit 1 erhält man entweder Addukte vom Typ B ^{13, 16}) oder intramolekular cyclisierte Diborylamine vom Typ C ¹⁵). Während Me₃SnCl nicht mit 1 reagiert, führt als einziges Trimethylsilylhalogenid Me₃SiI zur Bildung eines 1:1-Adduktes mit der Struktur D eines Bis(amido)bor(1+)-Salzes ⁷³).



M = B, Al, Ga X = F, Cl, Br, NR₂, OR

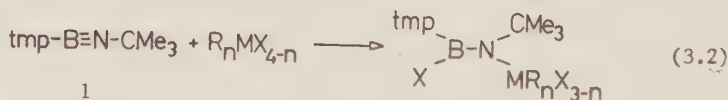
Zuletzt sei noch auf Umsetzungen des Borimids 1 mit Quecksilberverbindungen hingewiesen ⁷²). Während HgCl₂ und Hg(CN)₂ zu Additionsprodukten vom Typ A führen, entstehen mit HgBr₂ und HgI₂ Lewis-Säure-Base-Addukte vom Typ B.

Somit sind bisher vier verschiedene Verbindungstypen bei Umsetzungen von 1 mit Elementhalogeniden bekannt. Mit den eigenen Untersuchungen sollten diese Ergebnisse weiter abgerundet werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf den Einfluß der Bindungsstärke, der Lewis-Säure-Base-Stärke und des Raumbedarfs des Elementhalogenids, bevorzugt sind Halogenide der IV. Haupt- und Nebengruppe, gelegt werden. Die Versuchsergebnisse sind nach der Struktur der Reaktionsprodukte geordnet. Eine Einteilung etwa nach Gruppen des PSE würde nämlich systematische Zusammenhänge verdecken.

3.2 Darstellung N-metallierter Bis(amino)halogenborane vom Typ A

3.2.1 Einfache Insertion

Vers. Die nachfolgend aufgeführten Silicium- und Germaniumhalogenide sowie MeSnCl_3 liefern nach (3.2) die Insertionsprodukte 3.1 - 3.7:
3.1b-3.7

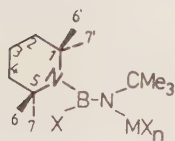


3.1b - 3.7

<u>3.1b</u>	n = 0	X = F	M = Si	
<u>3.2</u>	n = 0	X = Cl	M = Si	
<u>3.3</u>	n = 2	X = Cl	M = Si	R = Me
<u>3.4</u>	n = 0	X = Br	M = Si	
<u>3.5</u>	n = 3	X = NCS	M = Si	R = Me
<u>3.6</u>	n = 0	X = Cl	M = Ge	
<u>3.7</u>	n = 1	X = Cl	M = Sn	R = Me

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen (siehe Tab. 3.1) liegen um 1 - 3 ppm tiefer als die sterisch weniger belasteter Bis(amino)borane: $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BF}$, 22.6; $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BCl}$, $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{BBR}$, 28.4 ppm²⁹⁾. Dieser Effekt wurde bereits in Kap. 2.2.3.1 diskutiert.

Tabelle 3.1: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der N-metallierten Bis(amino)halogenborane 3.1 - 3.7 (in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: C_6D_6)

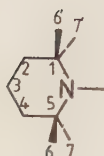


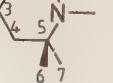
		$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^1\text{H}$			
		$(h_{1/2})$		H 2, 3, 4	H 6, 7	CMe_3	
$\text{F}_2\text{Si}(\text{tmpBFNCMe}_3)_2$	<u>3.1a</u>	25.7 ^a	(410)	1.6 - 1.1	1.52 1.43	1.52	
$\text{tmpBFNCMe}_3\text{SiF}_3$	<u>3.1b</u>	25.9 ^a	(230)	1.5 - 1.3	1.3	1.3	
$\text{tmpBC1NCMe}_3\text{SiCl}_3$	<u>3.2</u>	31.2	(180)	1.58	1.48 1.46	1.50	
$\text{tmpBC1NCMe}_3\text{SiMe}_2\text{Cl}$	<u>3.3</u>	31.8	(140)	1.6 - 1.2	1.55 breit	1.50	
$\text{tmpBBrNCMe}_3\text{SiBr}_3$	<u>3.4</u>	29.1	(290)	1.7 - 1.1	1.68 1.44	1.55	
$\text{tmpB}(\text{NCS})\text{NCMe}_3\text{SiMe}_3$	<u>3.5</u>	22.9	(180)	1.6 - 1.2	1.37	1.32	
$\text{tmpBC1NCMe}_3\text{GeCl}_3$	<u>3.6</u>	31.7	(180)	1.7 - 1.2	1.55 1.42	1.50	
$\text{tmpBC1NCMe}_3\text{SnMeCl}_2$	<u>3.7</u>	31.8	(230)	1.38	1.22	1.65 ^d	

a: BF-Kopplung nicht aufgelöst; b: 0.64, SiMe_2 ; c: 0.25, SiMe_3 ;

d: 1.48, SnMe , $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 108.9 \text{ Hz}$

Tabelle 3.2: ^{13}C -NMR-Daten der N-metallierten Bis(amino)halogenborane
3.1 - 3.7 (in C_6D_6 , Verschiebungen in ppm)



	C 1, 5	<u>CMe</u> ₃	C 2, 4	C 6, 7	<u>CCH</u> ₃	C 3	
<u>3.1a</u>	54.23	53.94	38.69	32.81 ^a	32.15	33.4 ^b	16.41
<u>3.1b</u>	53.35	54.2 ^b	37.31 ^c	-----	d -----		15.99
<u>3.2</u>	58.13	58.46	37.90	32.52	32.22	32.80	15.03
<u>3.3</u>	57.27	56.43	38.44	32.94	32.46	33.28	15.41 ^e
<u>3.4</u>	59.33	60.31	38.17	33.32	32.38	33.06	15.17
<u>3.5</u>	55.63	54.72	38.20		33.53	32.09	15.60 ^f
<u>3.6</u>	57.4	60.2	37.8	32.2	32.6	33.2	15.4
<u>3.7</u>	55.90	57.98	36.64		31.41	32.25	17.40 ^g

a: d, $^4J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 6.5 \text{ Hz}$; b: m durch Fluorkopplungen; c: "d", 1.0 Hz;
d: m für CH_3 32.5 - 31.2; e: 8.82, SiC; f: 5.69, SiC; g: 28.13,
70 $^\circ\text{C}$, SnC

Die mit $\delta^{11}\text{B} = 22.9$ aus dem Rahmen fallende borchemische Verschiebung von 3.5 kann mit dem bekannten diamagnetischen Anisotropieeffekt des Isothiocyanat-Substituenten erklärt werden (z. B. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}(\text{NCS})$: 19.7 ppm²⁹⁾).

Da für die tmp-Methylgruppen in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zwei Signale gleicher Intensität auftreten, ist auf gehinderte Rotation um die BN-Bindung zu schließen. Ausnahmen bilden 3.5 und 3.7. Während dieser Effekt für 3.5 mit dem in erster Bindungssphäre räumlich wenig anspruchsvollen Pseudohalogenid-Anion erklärt wird, scheint in 3.7 die lange SnN-Bindung für die ungehinderte Rotierbarkeit verantwortlich zu sein.

Den ^{13}C -Kernresonanzspektren ist weiterhin zu entnehmen, daß C 8 (CCMe_3) und C 1, 5 der tmp-Gruppe relativ stark entschirmt vorliegen. Im Falle von C 8 läßt sich der Abschirmungsverlust auf Metall-N-(pd)- π -Wechselwirkungen (Konkurrenz des Metalls mit Bor um das freie N-Elektronenpaar) zurückführen³³⁾. Unterschiede in der Abschirmung von C 8 in 3.2 und 3.6 (58.46 bzw. 60.2 ppm) korrelieren mit der unterschiedlichen Elektronegativität der jeweiligen Metalle (Si: 1.74; Ge: 2.02⁷⁴⁾). Die Entschirmung von C 1, 5 könnte durch die Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen dem offenkettigen Typ A und einem ringförmigen Isomeren C (mit Ammonium-Stickstoff) erklärt werden. Von Ge und Si sind fünf- und sechsfach koordinierte Spezies bekanntlich dann stabil, wenn diese als Zentralatome elektronegative Substituenten tragen (z. B. in SiF_5^- , SiF_6^{2-} , $\text{trans-GeCl}_4\text{py}_2$, Catecholaten oder Tropolonaten⁷⁵⁾).

Daß die Koordinationszahl in 3.1 - 3.7 jedoch nur vier ist, soll anhand der Germaniumverbindung 3.6 gezeigt werden. Für die beiden dreifach koordinierten Stickstoffatome von 3.6 findet man im ^{14}N -NMR-Spektrum nur ein einziges, allerdings breites Signal bei -250 ppm. Ein tetrakoordinierter Ammoniumstickstoff ist bei höherem Feld (etwa zwischen -270 und -300 ppm zu erwarten^{13, 70)}). Somit ist das Vorliegen einer koordinativen GeN-Bindung auszuschließen. Damit in Übereinstimmung stehen die temperaturabhängigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 3.3).

Im Temperaturbereich zwischen -72 °C und +80 °C sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nahezu invariant und zeigen insbesondere zwei getrennte tmp-Methyl-Signale. Da sich $\delta^{13}\text{C}$ der übrigen C-Atome nicht signifikant mit der

Temperatur ändert, kann kein Gleichgewicht zwischen offenkettiger (A) und cyclischer Verbindung (C) vorliegen, denn dann müßte infolge des schnellen Austauschs bei hohen Temperaturen (ein Signal für C 6, 7) die Wechselwirkung zwischen tmp-N und Cl_3Ge -Gruppe abnehmen, d. h. $\delta^{13}\text{C}$ für C 1, 5 müßte sich zu hohem Feld verschieben. Dies ist aber, wie erwähnt, nicht der Fall.

Die ^{13}C -Tiefelfeldverschiebungen sind daher auf paramagnetische Anisotropieeffekte der MX_3 -Reste zurückzuführen.

Tabelle 3.3: Temperaturabhängigkeit ausgewählter ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 3.6 (in d^8 -Toluol)

Temperatur [°C]	$\delta^1\text{H}$					
	CMe_3	H 6, 7				
-40	1.66	1.72 1.57				
28	1.69	1.72 1.59				
106	1.71	1.66				
	$\delta^{13}\text{C}$					
	C 3	C 6, 7		CMe_3	C 1,5	CMe_3
-72	14.7	31.49	31.94	32.56	56.95	59.97
28	15.4	32.2	32.6	33.2	57.4	60.2
106	15.88	32.82		33.57	57.63	60

Durch Betrachtung der temperaturabhängigen Protonenresonanzspektren lassen sich quantifizierbare Aussagen bezüglich der Rotationsbehinderung um die BN-Bindungen treffen.

Die bei RT um $\Delta\nu = 13.0$ Hz getrennten tmp-Me-Resonanzen fallen bei $T_c = 106 \pm 2$ °C (Koaleszenztemperatur) zu einem Singulett zusammen. Der Wert der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Rotation um die BN-Bindung läßt sich über die Eyring-Gleichung für die Geschwindigkeit der Inversion berechnen. Diese kann bei Kenntnis von T_c und der Trennung der aufgelösten NMR-Signale ($|\Delta\nu|$) nach (3.3) abgeschätzt werden:

$$K = \frac{R \cdot T_c}{N \cdot h} \exp \left(- \frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_c} \right) = \frac{\pi \cdot |\Delta\nu|}{T_c \cdot \sqrt{2}} \quad (3.3)$$

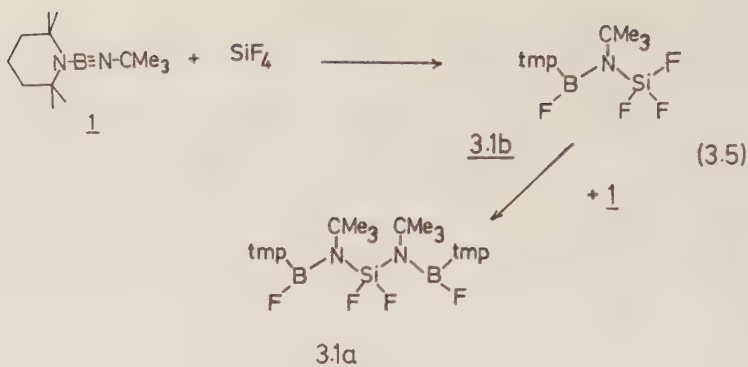
Mißt man T_c in K und die Absorptionen in Hz, so folgt für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ (in kJ) ⁷⁶⁾:

$$G^\ddagger = 0.019 \cdot T_c \cdot (9.97 + \log T_c - \log |\Delta\nu|) \quad (3.4)$$

Man erhält so für 3.6 einen Wert von 82 ± 3 kJ/mol. Dieser Wert ordnet sich gut in die bisher bestimmten Aktivierungsenergien für BN-Rotationsbarrieren von Verbindungen des Typs R_2NBXR ein ⁷⁷⁾.

3.2.2 Doppelte Insertion

1 reagiert mit Elementhalogeniden üblicherweise zu Monoinserteris. 1 a
1 mit SiF_4 , bei der ein Gemisch mit etwa gleichen Anteilen 1:1- und 2:1-Produkt (3.1b bzw. 3.1a) nach Gl. (3.5) gebildet wurde:



Die Bildung von 3.1a wird durch ein Triplett bei $\delta^{29}\text{Si} = -66.8$ mit $^1J(\text{SiF}) = 234 \pm 10$ Hz (Vgl.: $\delta^{29}\text{Si}$: $\text{F}_2\text{Si}^*[(\text{NMePh})(\text{NSiMe}_3\text{CMe}_3)] = -62.4$; $\text{Me}_2\text{Si}[\text{NHSiMe}_2]_2\text{NSiF}_3$: -85.2 ³⁹⁾) bestätigt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen der Intensität 1:1. Das breite Signal der borgebundenen F-Atome liegt bei $\delta^{19}\text{F} = -59.9$ (Vgl.: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BF}$: -58.4 ⁷¹⁾), während ein scharfes Signal bei -109.9 ppm mit $^1J(\text{FSi}) = 225.8$ Hz auf die SiF_2 -Gruppe zurückgeht. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen zwei Signale für die tmp-Methylgruppen. Die zum borgebundenen Fluor cis-ständigen Methylgruppen zeigen eine $^4J(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$ -Kopplung von 6.5 Hz. C 9 der CMe_3 -Gruppe ist wegen der beiden 4J -Kopplungen zu einem Multiplett aufgespalten.

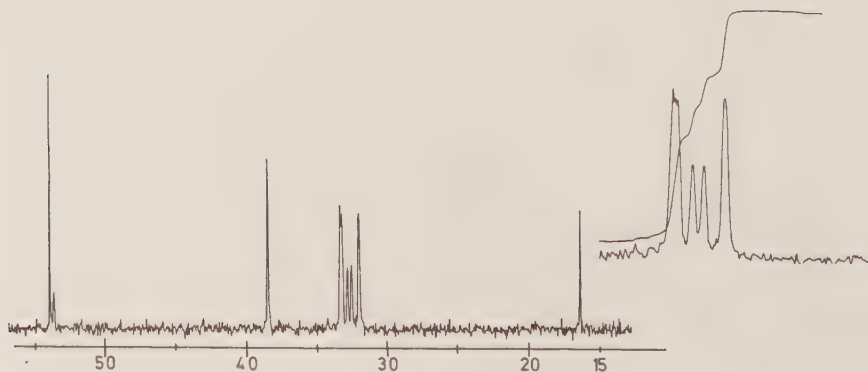
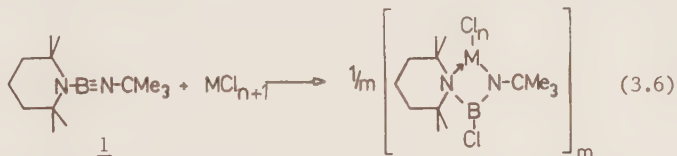


Abb. 3.1: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3.1a (in C_6D_6)

3.3 Cyclische N-metallierte Bis(amino)borane vom Typ C

3.3.1 Synthese

Vers. 3.8-3.11 Das Amino-iminoboran 1 setzt sich mit SnCl_4 , TiCl_4 , NbCl_5 und TaCl_5 quantitativ nach Gl. (3.6) zu den metallacyclischen spiro-Diazaboretidinen 3.8 - 3.11 um. $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ bildet mit 1 ein dimeres 1:1-Chloropalladiumierungsprodukt 3.12, das in 49 %iger Ausbeute isoliert wurde. Grund für diese mäßige Ausbeute ist, daß in einer Konkurrenzreaktion auch das 2:1-Addukt 3.19 (vgl. Kap. 3.4.1) entsteht. Die Spirocyclen 3.8 - 3.12 unterscheiden sich von den Halometallierungsprodukten 3.1 - 3.7 dadurch, daß der tmp-Stickstoff durch intramolekulare Adduktbildung mit dem Metallzentrum dessen Koordinationszahl um eine Einheit erhöht.



n	3	3	4	4	1
m	1	1	1	1	2
M	Sn	Ti	Nb	Ta	Pd
	<u>3.8</u>	<u>3.9</u>	<u>3.10</u>	<u>3.11</u>	<u>3.12</u>

Während das farblose 3.8 sowie die gelblichen Verbindungen 3.9 - 3.11 extrem hydrolyseempfindlich sind, zeichnet sich das dunkelrote 3.12 durch weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit aus.

3.3.2 NMR-Spektren

Die NMR-Daten der Verbindungen 3.8 - 3.12 befinden sich in den Tabellen 3.4 und 3.5. Deren Struktur läßt sich anhand der folgenden spektroskopischen Befunde belegen:

1) $\delta^{13}\text{C}$: Die quartären tmp-Kohlenstoffatome C 1, 5 erfahren im Vergleich zu den Insertionsprodukten vom Typ A einen beträchtlichen Abschirmungsverlust ($\Delta^{13}\text{C}$: 3 - 10 ppm). Dies ist die schon bei cycl-

Tabelle 3.4: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Spiroverbindungen 3.8 - 3.12
(Verschiebungen in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3 , 4 = CD_2Cl_2)

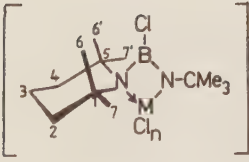
	$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^1\text{H}$			LM
	(h _{1/2})		H 2, 3, 4	H 6, 7	CMe_3	
M=Sn, n=3, m=1, <u>3.8</u>	29.7	(160)	1.8 - 1.1	1.59 1.47	1.46	1
M=Ti, n=3, m=1, <u>3.9</u>	36.2	(180)	1.7 - 1.3	1.52 1.28	1.62	1
M=Nb, n=4, m=1, <u>3.10</u>	30.3	(170)	1.91	1.63 breit	1.41	2
M=Ta, n=4, m=1, <u>3.11</u>	30.5	(260)	1.91	1.62 breit	1.43	4
M=Pd, n=1, m=2, <u>3.12</u>	23.8	(270)	1.80	1.44 1.43	1.76	1

Tabelle 3.5: ^{13}C -NMR-Daten der Spiroverbindungen 3.8 - 3.12 (in ppm,
LM und Atomnumerierung siehe Tab. 3.4)

	C 1,5	CMe_3	C 2, 4	C 6, 7		CCH_3	C 3
<u>3.8</u>	62.47	56.90	36.03	32.89	30.94	31.18	16.70
<u>3.9</u>	61.37	65.05	37.75	32.39	31.50	30.57	17.03
<u>3.10</u>	65.97	59.87	36.03	31.16	26.47	30.73	16.07
<u>3.11</u>	65.89	60.72	36.21	31.62	26.45	30.69	16.12
<u>3.12</u>	61.6/61.5	54.9	36.8/36.7	a	b	32.79	17.55

a: 33.41/33.29; b: 32.34/32.16

schen Diborylaminen ^{13, 16)} beobachtete Folge des vom Ammoniumstickstoff ausgeübten Elektronenzuges.

Da die gemittelte tmp-Ringebene infolge der Tetrakoordination des tmp-Stickstoffs senkrecht auf der MBN₂-Vierringebene steht, bilden die tmp-Methylsubstituenten zwei stereochemisch unterschiedliche Gruppen (C 6, 6' und C 7, 7', Abb. 3.2). Im Einklang mit diesen Überlegungen findet man in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 3.8 - 3.11 jeweils zwei Signale für die betrachteten Methylgruppen.

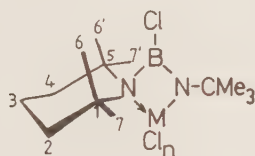


Abb. 3.2: Perspektivische Ansicht der spiro-Diazadiboretidine 3.8 - 3.11

2) $\delta^{119}\text{Sn}$: Durch die koordinative SnN-Bindung erhöht sich die Koordinationszahl am Metall. Das Zinnatom ist danach von fünf Liganden umgeben. Als sehr empfindlicher Indikator der Koordinationszahlerhöhung ⁷⁸⁾ reagiert die ¹¹⁹Sn-Resonanz von 3.8 mit einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung (-382.5 ppm). Im Vergleich zu freiem SnCl₄ beträgt der Abschirmungsgewinn über 180 ppm (SnCl₄: -150, Sn(NEt₂)₄: -24 ppm ⁷⁹⁾).

3) $\delta^{11}\text{B}$: Die ¹¹B-chemischen Verschiebungen von 3.8 - 3.12 überstreichen einen Bereich von 13 ppm und zeigen damit eine erhebliche Schwankungsbreite (3.12: 23.6, 3.9: 36.2 ppm). Diese Variationen können durch unterschiedlich starke 1,3-Metall-Bor-Wechselwirkungen erklärt werden: die hohe Valenzelektronendichte des d⁸-konfigurierten Pd(II)-Atoms führt zu einem großen diamagnetischen Einfluß auf den Borkern. Den Gegenpol dazu mit einem schlecht polarisierbaren Kern bildet das Ti(IV)-Atom in 3.9. Da keine Valenzelektronen für eine TiB-Bindungsbeziehung zugänglich sind, liegt die Borverschiebung bei tieferem Feld als diejenige der Palladiumverbindung.

Möglicherweise spielen auch Nachbargruppen-Anisotropieeffekte eine Rolle. Eine Hochfeldverschiebung ist zu erwarten, wenn der Schweratom-substituent ein oder mehrere freie Elektronenpaare besitzt. Umgekehrt sollte eine abgeschlossene Valenzelektronenschale zu einem Abschirmungsverlust führen ⁸⁰⁾.

4) $\delta^{14}\text{N}$: Die Palladiumverbindung 3.12 zeigt im ^{14}N -NMR-Spektrum zwei breite Signale bei $\delta^{14}\text{N} = -250$ und -365 ppm. Das Signal bei -250 ppm wird dem dreifach koordinierten NA-Atom (Abb. 3.3, Seite 37) zugeordnet, während das Hochfeldsignal im typischen Bereich vierfach koordinierter Ammonium-Stickstoffatome liegt ⁷⁰⁾.

Im ^{14}N -NMR-Spektrum der Zinnverbindung 3.8 erkennt man zwar ebenfalls zwei getrennte ^{14}N -Resonanzen, jedoch liegen ihre Verschiebungen mit -190 und -260 ppm, verglichen mit 3.12, bei tieferem Feld. Dieser Effekt kann möglicherweise durch unterschiedliche transannuläre Metall-Bor-Wechselwirkungen erklärt werden:

Da der Borkern in 3.12 durch PdB-Wechselwirkungen eine gute Abschirmung erfährt (s. o.), sinkt seine Lewis-Acidität, also sein σ -Elektronenbedarf. Demzufolge können die gemeinsamen Elektronenpaare der BN-Bindungen stärker von den N-Atomen beansprucht werden, d. h. deren Elektronendichte wird erhöht, also die Abschirmung verbessert. Umgekehrt stehen in 3.8 keine energetisch niedrig liegenden Elektronen für eine SnB-Bindung zur Verfügung; die unverminderte Elektrophilie des Boratoms führt zu dem beobachteten Abschirmungsverlust in der Stickstoffresonanz.

Zum Schluß sollen noch die auf den ersten Blick unerwarteten ^{13}C -NMR-Daten der Palladiumverbindung 3.12 diskutiert werden. 3.12 besitzt, wie aus einer Röntgenbeugungsanalyse (Kap. 3.3.3) hervorgeht, die in Abb. 3.3 wiedergegebene Struktur eines chlorverbrückten Dimeren. Die Verbindung enthält ein Inversionszentrum; folglich sollten ebenfalls nur zwei magnetisch verschiedene tmp-Methylgruppen beobachtbar sein. Tatsächlich zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum für die tmp-Methylgruppen zwei Signalpaare, die Signale für C 1/5 und C 2/4 treten "doppelt" auf.

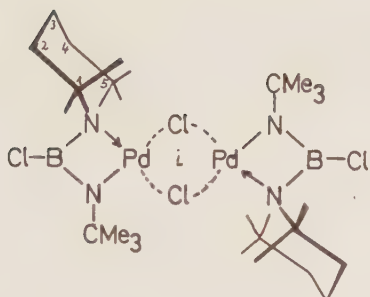


Abb. 3.3: Perspektivische Ansicht von 3.12

Die folgende Erklärung dieses Effektes beschränkt sich zwar auf C 1/5, gilt aber auch entsprechend für C 2/4.

Jedes C 1 - bzw. C 5 - Atom ist mit zwei chemisch unterschiedlichen Methylgruppen (Me und Me') verbunden und deshalb chiral. Abb. 3.4 verdeutlicht, daß die Kombination der chiralen Elemente beider über ein Inversionszentrum verbundenen Molekülhälften zu diastereotopen quartären C 1/5 - Atomen führen muß. Dazu betrachtet man in der einen Molekülhälfte C 1, in der anderen ein beliebiges weiteres chirales Zentrum, z. B. das tetrakoordinierte N-Atom:

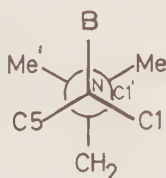


Abb. 3.4: Newman-Projektion eines Molekülausschnitts aus 3.12

In keinem der aus Abb 3.4 hervorgehenden Rotationskonformeren sind C 1 und C 5 äquivalent, sie sind also diastereotop (Rotation ist hier nur fiktiv möglich, da die chiralen Zentren über konformativ unbewegliche (starre) Bindungen verknüpft sind).

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von trans{Di- μ -3,3,3',3'-chloro-1,1'-di-chlor-2,2'-di-tert.-butyl-5,5,9,9,5',5',9',9'-octamethyl-2,2'-diaz-4,4'-diazonia-3,3'-dipalladata-dispiro[3,5,3',5']dinonan},
3.12

Für eine Röntgenbeugungsanalyse geeignete Kristalle von 3.12 erhielt man durch langsames Eindampfen einer konzentrierten benzolischen Lösung bei RT. 3.12 bildet hexagonale dunkelrote Kristalle, als Raumgruppe wurde $R\bar{3}$ mit $Z = 9$ bestimmt. Abb. 3.5 zeigt einen ORTEP-Plot von 3.12. In Tabelle 3.6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

3.12 erweist sich danach als ein chlorverbrücktes dimeres Chloropalladierungsprodukt des Borimids. Im Schwerpunkt eines aus zwei Pd- und zwei Cl-Atomen gebildeten Parallelogramms befindet sich ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum. Die beiden geringfügig verschiedenen PdCl-Abstände sind mit dem für die Chlorbrücken in $\text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$ (2.32 Å ⁸¹) gefundenen Wert vergleichbar. Die Ringinnenwinkel am Pd sind mit 80.5 ° zugespitzt, demzufolge erfahren diejenigen am Cl eine Aufweitung auf 99.5 °. Der PdPd-Abstand ist mit 3.624 Å für bindende Wechselwirkungen zu groß (Einfachbindungsabstand z. B. in $[(\mu\text{CO})_2\text{Cl}_4\text{Pd}_2]^{2-}$: 2.697 Å ⁸²).

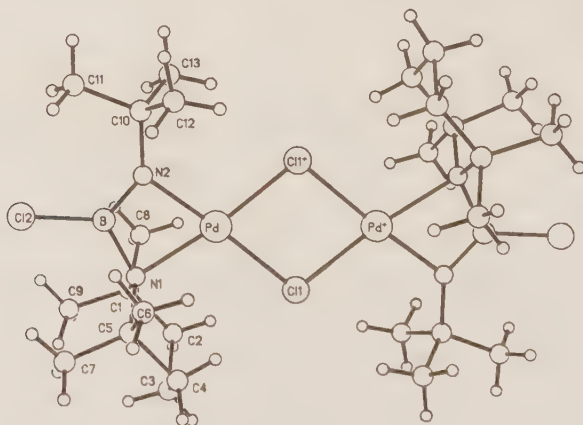


Abb. 3.5: ORTEP-Plot von 3.12

Die PdN_2B -Vierringe besitzen eine trapezoide Struktur. Der Abstand von 1.338 Å zwischen dem sp^2 -hybridisierten N2 (Summe der anliegenden Bindungswinkel 360°) und B charakterisiert eine Doppelbindung, während die Länge der sp^3 -N1-B-Bindung mit 1.520 Å den typischen Wert einer Einfachbindung aufweist⁵⁷⁾.

Die Beträge der beiden unterschiedlichen PdN-Abstände ($\overline{\text{PdN}}$: 2.07 Å) sind nicht ungewöhnlich; sie sind vergleichbar mit 2.102 Å in $[\text{PdCl}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH}_3)\text{PPh}_3]_2$ ⁸³⁾.

Die aus den NMR-Spektren gefolgerte orthogonale Stellung des tmp-Ringes zum PdBN_2 -Vierring wird durch die Strukturuntersuchung bestätigt. Schließlich ist der mit 2.483 Å recht kurze PdB-Abstand bemerkenswert. Er liegt nur etwa 10 % über der Summe der Kovalenzradien (2.25 Å)⁸⁴⁾. In Palladiumboriden wurden Einfachbindungsabstände zwischen 2.11 und 2.18 Å gefunden⁸⁴⁾. Ähnlich wie bei der μ -hydrido-verbrückten Zirkoniumverbindung 2.8 (Kap. 2.3.4) ist daher eine trans-annulare Wechselwirkung anzunehmen, die, wie schon erwähnt, für die Hochfeldverschiebung des B-Kernes im NMR-Experiment verantwortlich sein dürfte.

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) in 3.12 (Standardabweichungen in Klammern, die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb. 3.5)

Bindungslängen

Pd - C11	2.398(2)	Pd - C11 ⁺	2.350(2)	B - Pd	2.453(8)
Pd - N1	2.135(5)	Pd - N2	2.005(5)	B - C12	1.809(8)
B - N1	1.502(10)	B - N2	1.338(9)		

nicht bindender Abstand: Pd - Pd⁺ 3.624

Bindungswinkel

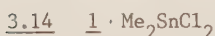
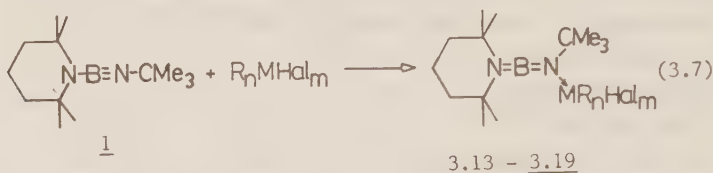
C11 ⁺ -Pd-C11	80.5 (1)	Pd ⁺ -C11-Pd	99.5(1)	N1-Pd-N2	70.0 (2)
N1-B-N2	112.4(6)	B-N1-Pd	83.8(3)	B-N2-Pd	93.8(4)
C10-N2-B	138.1(6)	C10-N2-Pd	128.1(4)		

3.4 Lewis-Säure-Base-Addukte vom Typ B

3.4.1 Synthese

Nach Gl. (3.7) reagieren die aufgeführten Metallhalogenide mit 1 nur zu Lewis-Säure-Base-Addukten:

13-3.20



Vers. Die in Kohlenwasserstoffen mäßig und in halogenierten Lösungsmitteln gut löslichen Addukte der Zinnhalogenide bilden im festen Zustand farblose, luftempfindliche Kristalle. Aus SnI₄ und 1 wurde keine definierte Verbindung erhalten.

13-3.16

s. 3.17

s. 3.18 Das dunkelrote TiBr₄-Addukt 3.17 bildet sich rasch bei -55 °C und zersetzt sich in Chloroform oder Methylenchlorid innerhalb weniger Minuten. In aromatischen Kohlenwasserstoffen ist es mäßig gut löslich.

s. 3.19

s. 3.20 Die Umsetzung von (PhCN)₂PdCl₂ mit 1 liefert neben dem beschriebenen 3.12 (Kap. 3.3) zwei Iminoboran-Addukte: ein in Toluol schwer lösliches Produkt, das Benzonitril enthält, konnte nicht rein erhalten werden. Das Addukt 3.19 entsteht durch Substitution beider Benzonitrilgruppen durch zwei Iminoboran-Einheiten. Es bildet luftstabile, orange-gelbe, in Kohlenwasserstoffen mäßig und in CHCl₃ gut lösliche Kristalle. Die spektroskopischen Daten der Addukte befinden sich in den Tabellen 3.7, 3.8 und 3.9.

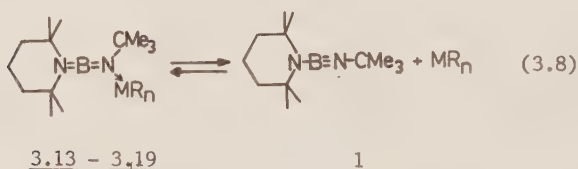
Tabelle 3.7: IR-Daten (in cm^{-1}) und Molmassenbestimmungen der Lewis-Säure-Base-Addukte 3.13 - 3.19

		IR		Molmasse	
		Nujol	Lösung	gef.	ber.
<u>1</u> ·SnCl ₂	<u>3.13</u>	1854 s, 1798 vs	/	412 ^a	411.76
<u>1</u> ·Me ₂ SnCl ₂	<u>3.14</u>	2020 sh, 1985 s, 1854 m, 1800 s	2030 sh, 1985 s ^b	307 ^c	441.85
<u>1</u> ·SnBr ₄	<u>3.15</u>	1848 s, 1818 sh, 1793 vs	/	855 ^d	660.49
<u>1</u> ·Me ₂ SnBr ₂	<u>3.16</u>	1854 s, 1820 sh, 1797 vs	2040 sh, 1983 vs 1787 w ^e	324 ^c	530.75
<u>1</u> ·SnI ₄		/	2040 sh, 1985 vs ^e		
<u>1</u> ·TiBr ₄	<u>3.17</u>	1824 m, 1770 sh, 1757 vs	/	/	589.70
<u>1</u> ·ZrCl ₄	<u>3.18</u>	1812 s, 1754 vs	/	/	455.22
<u>1</u> ·PdCl ₂	<u>3.19</u>	1887 s, 1854 sh, 1824 vs	1883 s, 1845 sh, 1822 vs ^e	680 ^f	621.67

a: massenspektrometrisch; b: in Hexan; c: kryoskopisch, in Cyclohexan; d: kryoskopisch in Benzol; e: in Toluol; f: kryoskopisch in Cyclohexan, wegen geringer Einwaage ± 100 .

3.4.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren der in Nujol suspendierten Addukte 3.13 - 3.19 (Tab. 3.7) zeigen die charakteristischen ¹³⁾ Banden der antisymmetrischen Heteroallenschwingung zwischen 1750 und 1890 cm⁻¹. Nimmt man dagegen von Lösungen der Dimethylzinndihalogenid-Addukte 3.14 bzw. 3.16 IR-Spektren auf, kann man die fast unbeeinflusste Schwingung der BN-Dreifachbindung des Iminoborans 1 bei 1990 cm⁻¹ (mit hochfrequenter Schulter) erkennen, d. h. die beiden Addukte dissoziieren in Lösung nach (3.8) in die Komponenten. In Übereinstimmung damit zeigt 3.16 in Lösung noch eine schwache Resonanz bei 1787 cm⁻¹, die von undissoziiertem Addukt herrührt.



Die Gleichgewichtsreaktion nach (3.8) ließ sich NMR-spektroskopisch (Abschnitt 3.4.3) und durch Molmassenbestimmung (Abschn. 3.4.4) weiter absichern.

Lösungen von 3.19 zeigen nur die Banden der Heteroallenschwingungen. Das Gleichgewicht (3.8) liegt in diesem Falle also weit auf der linken Seite.

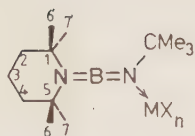
3.4.3 NMR-Spektren

3.4.3.1 ¹H-NMR-Spektren

Nach Abb. 3.6 sollten dissoziationsstabile Iminoboran-Addukte bei gehinderter Rotation um die BN-Bindungen des Heteroallengerüsts zwei Signale für die tmp-Methylgruppen liefern. Diese Forderung wird bei RT nur von der Palladiumverbindung 3.19 erfüllt. Die Rotationsbehinderung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch zu $\Delta G^\ddagger = 68 \pm 3$ kJ/mol bestimmt. Sie liegt damit um etwa 10 kJ/mol unter der für Bis(amino)-bor(1+) - Kationen ermittelten ⁸⁵⁾.

Tabelle 3.8: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Lewis-Säure-Base-Addukte 3.13 - 3.19 (Verschiebungen in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM:

1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3 , 4 = CD_2Cl_2 , 10 = Toluol)



		$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^1\text{H}$			
		(h _{1/2})		H 2, 3, 4	H 6, 7	CMe ₃	LM
<u>1</u> + SnCl_2	<u>3.13</u>	28.4	(315)	1.6 - 1.1	1.10	1.25	1
<u>1</u> + Me_2SnCl_2	<u>3.14</u>	22.0	(350)	1.5 - 1.1	1.22	1.49 ^a	1
<u>1</u> + SnBr_4	<u>3.15</u>	35.4	(570)	1.9 - 1.2	1.6 breit ^b	1.80	4
<u>1</u> + Me_2SnBr_2	<u>3.16</u>	9.0	(250)	1.6 - 1.2	1.24	1.38 ^c	1
<u>1</u> + TiBr_4	<u>3.17</u>	34.4	(640)	1.7 - 1.1	1.2 breit	1.44	1
<u>1</u> + ZrCl_4	<u>3.18</u>	35.9	(580) ^d	----- e -----			4
<u>1</u> + $(\text{PdCl}_2)_{1/2}$	<u>3.19</u>	25.2	(750)	1.6 - 1.3	1.56 1.45	1.38	2
<u>1</u> + SnI_4^f		5.9	(190)	g	1.21	1.37	10
<u>1</u>		5.6	(200)	1.5 - 1.1	1.21	1.37	1

a: SnMe 0.84, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 74.7$ Hz; b: -5°C : 1.63, 1.55; c: SnMe 0.83, $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn}) = 69.0$ Hz; d: frisch abgefüllte Lösung; e) rasche Zers., keine Zuordnung möglich; f: Spektrenaufnahme aus der Reaktionslösung; g: breit, nicht zu erkennen

Tabelle 3.9: ^{13}C -, ^{14}N - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Lewis-Säure-Base-Addukte 3.13 - 3.19 sowie einiger Vergleichsverbindungen (Verschiebungen in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz, LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3 , 4 = CD_2Cl_2 , 10 = Toluol)



	$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{14}\text{N}$		$\delta^{119}\text{Sn}$		LM
	C 1, 5	CMe ₃	C 2, 4	C 6, 7	CCH ₃	C 3			(h _{1/2})	
<u>3.13</u>	54.8	55.2	37.9	31.5	33.8	17.1	-	-352.7	(340)	1
<u>3.14</u>	51.74	54.26	37.57	31.00	33.91	18.11	a	-290 -230	+22.4 (140)	1
<u>3.15</u>	58.18	62.29	37.78	31.89	breit	34.50	17.01	-220	-1187 (260)	4
<u>3.16</u>	52.24	b	38.39	31.92	34.88	17.68	c	-310 -260 ^d	+47.1 (70)	1
<u>3.17</u>	57.95	64.0	37.10	31.31	breit	32.00	16.75	-	/	1
<u>3.18</u>	e									
<u>3.19</u>	54.42	54.32	38.62	31.54	28.83	34.20	16.93	-	/	2
<u>1</u> + SnI_4^f	51.3	g	38.5	31.9	35.0	17.7		-	-1758.5 (60)	10
<u>1</u> ^h	51.3	48.3	38.5	31.9	35.0	17.7		-312 -269	/	1

a: C-Sn 8.64; b: breit, s. Tab. 3.11; c: C-Sn 8.30; d: in CDCl_3 ; e: unlöslich in indifferenten LM; f: Spektrenaufnahme aus der Reaktionslösung; g: Signal wegen Breite nicht zu lokalisieren; h: Lit. 13)

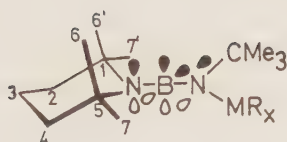


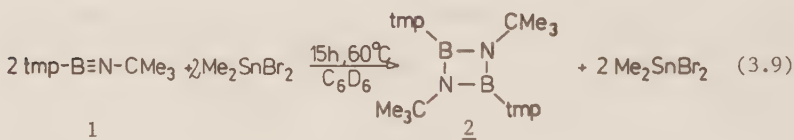
Abb. 3.6: Perspektivische Ansicht der Addukte 3.13 - 3.18

Dagegen spricht die Äquivalenz der tmp-Methylsubstituenten z. B. in 3.15 für freie Drehbarkeit um eine der BN-Bindungen. Durch temperaturabhängige Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde die Rotationsbarriere zu $\Delta G^\ddagger = 62 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ ($T_c = 278 \text{ K}$, $|\Delta\nu| = 7.6 \text{ Hz}$) bestimmt. Dies ist ein überraschend niedriger Wert, wenn man bedenkt, daß die BN_2 -Valenzschwingung um fast 300 cm^{-1} bei größeren Wellenzahlen liegt als ν_{BN} von Monoaminoborane, die eine Rotationsbarriere von 80 kJ/mol ⁷⁷⁾ aufweisen.

3.4.3.2 ^{11}B -NMR-Spektren

Dissoziationsstabilen Iminoboran-Addukten mit einem zweifach koordinierten Bor als Zentralatom einer Heterokumuleneinheit ist ein $\delta^{11}\text{B}$ von ca. 33 ppm zuzuordnen ¹³⁾, freies Iminoboran 1 besitzt in Benzol einen δ -Wert von 5.6 ppm . 3.15, 3.17 und 3.18 sind deshalb als lösungsstabile Addukte zu betrachten. Diese wie auch die Palladiumverbindung 3.19 zeichnen sich infolge schneller Quadrupolrelaxation durch ein breites ^{11}B -NMR-Signal ($h_{1/2} = 600 - 800 \text{ Hz}$) aus. Die Vermutung, daß 3.19 deshalb in Lösung nicht dissoziiert vorliegt, wird durch IR-Daten und Molmassenbestimmung bewiesen. Ihre im Vergleich mit 1 geringere Tieffeldverschiebung, welche ebenfalls bei Addukten von 1 mit Metallcarbonylen (Abschn. 5.2) beobachtet wird, muß auf diamagnetische Beiträge des Palladiums zur Abschirmungskonstanten zurückgeführt werden: das elektronenreiche Metallatom verschiebt π -Ladungsdichte zum sp^2 -hybridisierten Stickstoff. Dieser Effekt zieht eine Verstärkung der BN-Bindungen nach sich und begrün-

det die gute Abschirmung des Borkerns sowie die im Vergleich zu 3.15 größere Rotationsbehinderung um die BN-Bindung (Abschn. 3.4.3.1). Dem SnBr_4 -Substituenten in 3.15 ist hingegen ein negativ-induktiver Gruppeneffekt zuzuordnen. Demzufolge konkurriert er mit dem B-Atom um Elektronendichte, d. h. das Boratom erfährt einen Abschirmungsverlust. Frisch bereitete Lösungen von 3.14 und 3.16 in Benzol zeigen ^{11}B -Resonanzen bei 22.0 bzw. 9.0 ppm. Diese werden als gemittelte Signale eines schnellen Austausches nach (3.8) gedeutet. Kühlt man 3.16-Lösungen in Toluol auf -40°C ab, so beobachtet man neben einer beträchtlichen Signalverbreiterung ($h_{1/2} = \text{ca. } 1800 \text{ Hz}$) eine Verschiebung der Signalspitze nach ca. 30 ppm (siehe Kap. 3.4.5). Lösungen von 3.16 unterliegen einer beschleunigten Dimerisation von 1 zum Diazadiboretidin 2:

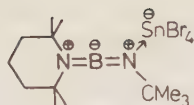


15-stündiges Erwärmen einer verdünnten 3.16-Lösung in C_6D_6 auf 60°C führt zu quantitativer Bildung von 2. Während der Reaktion aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektren zeigen das Auftauchen des 2-Signals bei $\delta^{11}\text{B} = 35.5 \text{ ppm}$, während sich das Austauschsignal allmählich zu tieferem Feld verschiebt. Nach 15 h fallen beide Resonanzen bei 35.5 ppm zusammen. Die allmähliche Signalwanderung ist eine Folge des größer werdenden Me_2SnBr_2 :1 - Verhältnisses (2 bildet mit den Zinnhalogeniden kein Addukt).

3.4.3.3 ^{14}N -NMR-Spektren

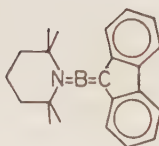
Das dissoziationsstabile Addukt 3.15 zeigt ein einziges, allerdings breites Signal für beide N-Atome bei -220 ppm . Dieser Tieffeldshift ist aufgrund seiner Betain-Struktur zu erwarten.

Im isoelektronischen Aminomethylenboran 4.35 wurde der gleiche Wert (86), im Bis(amino)bor(1+) - Kation 3.31 mit $\delta^{14}\text{N} = -242 \text{ ppm}$ eine ebenfalls vergleichbare Verschiebung gefunden (87).



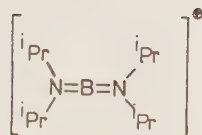
3.15

$\delta^{14}\text{N}$ -220



4.35

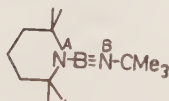
-220 (86)



3.31

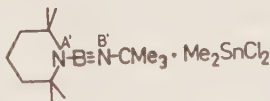
-242 (87)

3.14 und 3.16 besitzen dagegen zwei spektroskopisch unterscheidbare ^{14}N -Kerne. In 3.14 sind diese innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen in freiem 1 identisch, in 3.16 sind beide ca. 30 ppm zu tiefem Feld verschoben ¹³⁾.



1

$\delta^{14}\text{N}$ A: -312; B: -269



3.14

A': -310; B': -260

3.4.3.4 ^{13}C -NMR-Spektren

In den lösungsstabilen Addukten 3.15 und 3.17 erfahren die N-gebundenen C-Atome als Reaktion auf die Betain-Struktur starke Tieffeldverschiebungen. Dieser Effekt ist für C 8 mit 62.29 bzw. 64.0 ppm am deutlichsten. Dagegen zeigen die dissoziationslabilen Verbindungen erwartungsgemäß nur geringfügige Tieffeldverschiebungen im Vergleich mit freiem 1. Wie aus Abb. 3.6 (Seite 45) hervorgeht, sind bei gehinderter Rotation um die Doppelbindungen der Heterokumuleneinheit zwei Signale gleicher Intensität für die Methylgruppen des tmp-Ringes zu erwarten. Die mit 6, 6' gekennzeichneten Methylgruppen befinden sich trotz Ringinversion in größerer räumlicher Nähe zu den elektro-negativen Halogenatomen. Sie erscheinen deshalb bei tieferem Feld.

In Übereinstimmung mit den Protonenresonanzdaten zeigt nur 3.19 die erwartete Signalmultiplizität. Bei den übrigen stabilen Addukten ist bei RT Rotation um die BN-Bindungen möglich. Die Halbhöhenbreite der Signale weist jedoch auf Koaleszenz nahe RT hin. Die tmp-Methylsignale in 3.14 und 3.16 verursachen erwartungsgemäß scharfe Singulett-Resonanzen.

3.4.3.5 ^{119}Sn -NMR-Spektren

Auf die Bedeutung der ^{119}Sn -Kernresonanzspektroskopie als zuverlässiger Indikator der Zinn-Koordinationszahl wurde bereits hingewiesen (Kap. 2.2.3.5).

Der Sn(II) -Kern in 3.13 ist mit -352.7 ppm sehr gut abgeschirmt. Literaturbeschriebene $\text{SnCl}_2 \cdot \text{D}$ -Komplexe (D = Ether, HMPT, DMSO, THF) liegen im Bereich zwischen $\delta^{119}\text{Sn} = -240$ und -350 ppm ⁸⁸).

Die Zinnresonanz des SnBr_4 -Adduktes 3.15 erfährt im Vergleich zu nicht komplexiertem SnBr_4 (-638 , C_6H_6 ⁸⁹) eine beträchtliche Hochfeldverschiebung von $\Delta^{119}\text{Sn} = 650$ ppm. Da bisher noch keine ^{119}Sn -Daten von SnBr_4 -Amin-Addukten publiziert worden sind, seien zum Vergleich folgende Verbindungen aufgeführt: $[\text{SnBr}_4(\text{PBu}_3)_2]$ (-935) ⁷⁸); $[\text{SnBr}_5][\text{NBu}_4]$ (-1381), $[\text{SnBr}_5(\text{PBu}_3)]^-$ (-1470 ppm) ⁹⁰). Aus diesen Daten folgt, daß mit Sicherheit Fünf- vielleicht aber auch Sechsfach-Koordination (Brombrücken ?) in 3.15 anzunehmen ist.

Im Vergleich dazu nehmen sich die Hochfeldverschiebungen der labilen Addukte 3.14 und 3.16 gering aus (3.14: $+22.4$, Me_2SnCl_2 , C_6H_6 : $+140$ ppm ⁴⁰); 3.16: $+47.1$, Me_2SnBr_2 , C_6H_6 : $+70$ ppm ⁴⁰). Für stabile Me_2SnBr_2 -Addukte ist ein um ca. 200 ppm bei höherem Feld liegendes ^{119}Sn -Signal zu erwarten ($\text{Me}_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{bipy}$: -245 ppm ⁷⁹).

Die geringste Lewis-Säure-Aktivität der untersuchten Zinnverbindungen besitzt jedoch SnI_4 . Eine äquimolare Mischung aus 1 und SnI_4 in Toluol zeigt mit $\delta^{119}\text{Sn} = -1758.5$ ppm praktisch keine SnN-Wechselwirkungen an (SnI_4 , CS_2 : -1702 ppm ⁷⁹).

Ein Blick auf die $^2J(^1\text{H}^{119}\text{Sn})$ -Kopplungskonstanten vermittelt ein ähnliches Bild (Tab. 3.10). Es wird generell akzeptiert, daß der Fermi-Kontaktterm den Hauptbeitrag für $J(\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$ liefert. Deshalb nimmt J proportional der s-Elektronendichte im koppelnden Kern zu. Durch Komplexierung wird die s-Elektronendichte am α -Wasserstoff und damit die betrachtete Kopplung erhöht ⁹¹).

Tabelle 3.10: $^2J(^1H^{119}Sn)$ -Kopplungskonstanten der Addukte 3.14 und 3.16 sowie einiger Vergleichsverbindungen (in Hz, LM: C_6D_6)

<u>3.14</u>	74.4	Me_2SnCl_2	69.0	$Me_2SnCl_2 \cdot Aceton$	91.5 ⁹¹⁾
				$Me_2SnCl_2 \cdot DMSO$	114.8 ⁹¹⁾
<u>3.16</u>	69.0	Me_2SnBr_2	69.2	$Me_2SnBr_2 \cdot Aceton$	88.7 ⁹¹⁾
				$Me_2SnBr_2 \cdot DMSO$	133.0 ⁹¹⁾

die HSn-Kopplungen in 3.16 und 3.14 sind nicht bzw. kaum größer als die der nicht komplexierten Zinnhalogenide. Das Dissoziationsgewicht (3.8) muß also, wie bereits gefolgert, weit auf Seiten der Edukte liegen.

3.4.4 Molmassenbestimmungen

Durch kryoskopische Molmassenbestimmung kann der Dissoziationsgrad einer gelösten Verbindung nach (3.9) abgeschätzt werden:

$$\alpha = 1 - \frac{M_{exp} - M_D}{M_A - M_D} \quad (3.9)$$

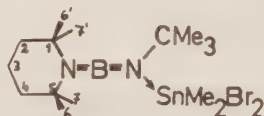
Darin ist M_{exp} die kryoskopisch ermittelte Molmasse, M_D die gemittelte Molmasse bei 100 %iger Dissoziation und M_A die berechnete Molmasse des undissoziierten Adduktes. Man erhält auf diese Weise für 3.14 und 3.16 Dissoziationsgrade von 0.61 bzw. 0.78. 3.15 liegt in Benzol höher assoziiert vor, als es einer 1:1-Verbindung entspricht ($\alpha = 1.59$)

3.4.5 Temperaturabhängigkeit der Adduktbildung

Die Temperaturabhängigkeit des nach Gl. (3.8) vorliegenden Gleichgewichts wurde für 3.16 mit der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht (Tab. 3.11).

Bei $-76\text{ }^\circ\text{C}$ liegt ein stabiles Addukt vor. Zwei tmp-Methylsignale zeigen Rotationsbehinderung um die BN-Bindungen auf. C 1/5 und C 8 erfahren die für Iminoboran-Addukte charakteristische Tieffeldverschiebung. Die SnH-Kopplungskonstante von 81 Hz belegt Fünffachkoordination am Zinn⁹¹⁾. Beim Erwärmen der Lösung findet bis $-28\text{ }^\circ\text{C}$ außer einer Kollabierung der C 6/7-Signale keine nennenswerte spektroskopische Veränderung statt.

Tabelle 3.11: Temperaturabhängigkeit ausgewählter ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 3.16 (Verschiebungen in ppm, Kopplungen in Hz, LM: CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben)



Temperatur	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$			
$^{\circ}\text{C}$	$^2\text{J}(\text{HSn})$	SnMe	SnC	C 6, 7	C 1, 5	CMe_3
-76	80 ^a	1.54	21.6	31.8 30.2	56.42	59.70
-73	80 ^a	1.53	21.4	30.5 breit	56.41	59.73
-40	80.8	1.57	19.45	31.42	56.61	59.83
-28	80.7	1.56	19.2	31.5	56.6	59.5
+28	75.6	1.44	12.98	31.77	53.9	- ^b
+57	68.2	1.43	8.63	31.87	52.29	49 ^a

Vergleichs-
verbindungen

Me_2SnBr_2	66.2	1.44	8.6			
<u>1</u> ^c				31.9	51.3	48.3 ^c

a: breit; b: breit, nicht zu lokalisieren; c: in C_6D_6

Bei Annäherung an RT ergeben sich dagegen drastische Signalverschiebungen: $^2J(\text{HSn})$ nimmt über 75.6 Hz (28 °C) auf 68.2 Hz (57 °C) ab. Gleichzeitig erfahren C 1/5 und C 8 eine Hochfeldverschiebung von 5 bzw 10 ppm. Das zinngebundene Kohlenstoffatom verändert seine Lage sogar um 12 ppm. Diesen Daten ist zu entnehmen, daß bei 57 °C 1 und Me_2SnBr_2 unbeeinflußt nebeneinander vorliegen.

3.4.6 Röntgenstrukturanalyse von trans-[Dichlor-bis(tert.-butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid)palladium], 3.19

In der Verbindung 3.19 lag ein Material vor, das für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet war. Dabei sollte sowohl die Allen-Analogie geklärt werden können, als insbesondere auch die Änderung der Bindungsverhältnisse, die durch die Koordinierung von PdCl_2 an 1 erfolgt.

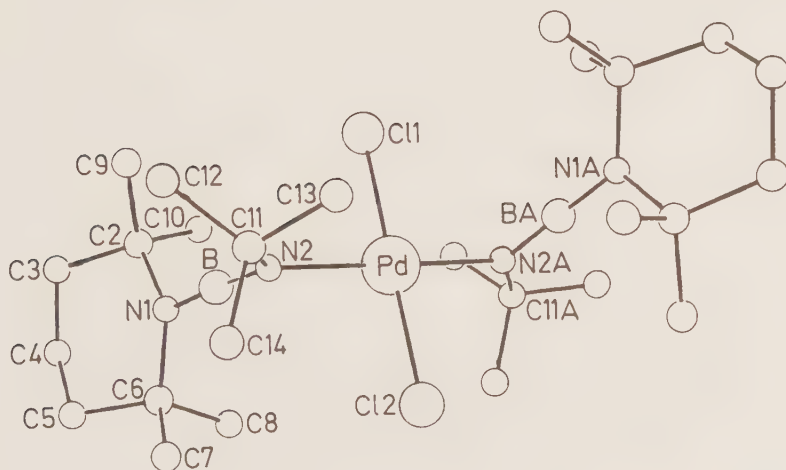


Abb. 3.7: ORTEP-Plot von 3.19

3.19 kristallisiert aus Toluol- Benzol- und Hexan-Lösungen in solvenshaltigen Kristallen aus, die beim Trocknen zu einem Pulver zerfallen. Zum Umlösen eignet sich nur Cyclohexan, wobei 3.19 in gelb-orangen Kristallen ausfällt. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle 3.19, als Raumgruppe wurde $P 2_1/n$ ermittelt. Der R-Wert konvergierte nach 12 Cyclen bei 8.62 %. Deshalb sind vor allem die Positionen der leichteren Atome mit großen Standardabweichungen behaftet.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die spektroskopischen Befunde. Das zentrale Palladiumatom ist leicht verzerrt quadratisch-planar trans-substituiert. Die Cl-Atome geben dem sterischen Druck der $NCMe_3$ -Gruppe etwas stärker nach als umgekehrt ($\angle Cl1-Pd-Cl2$: 177.8° ; $N2-B-N2A$: 179.0°). Die PdCl-Bindungslängen liegen im normalen Bereich ⁹²⁾ terminaler PdCl-Funktionen (z. B. $2.300(2) \text{ \AA}$ in $[Pd(C_7H_{11}N)_2Cl_2]$ ⁹³⁾). Die beiden trans-angeordneten Iminoboran-Einheiten besitzen signifikant unterschiedliche Bindungslängen und -winkel. Diese chemisch nicht einleuchtende Nichtäquivalenz hat wahrscheinlich die schlechte Kristallqualität zur Ursache (ein zweiter vermessener Kristall zeigte zwar nicht die Differenzen in den 1 - Einheiten, jedoch waren die Standardabweichungen noch größer). Den numerischen Werten der Bindungslängen und -winkel kann deshalb kein allzu großes Gewicht beigemessen werden.

Die beiden unterschiedlich langen PdN-Bindungen (Mittelwert $2.07 \text{ \AA}$) sind im üblichen Bereich ($2.0 - 2.2 \text{ \AA}$ ⁹⁴⁾) angesiedelt. Der NBN-Teil des Iminoborans ist nahezu linear angeordnet (178.6 bzw. 178.2° ; im Bis(tert.-butyl-benzylamino-bor(1+)-Kation: 178.3° ⁹⁴⁾). Winkelsummen von 358.9 (359.2) bzw. 360.0 (360.0°) weisen N1 (N1A) und N2 (N2A) als sp^2 -hybridisiert aus. Da das B-Atom aufgrund der linearen Koordination sp -hybridisiert ist, liegt Allen-Isosterie vor. Der Mittelwert der vier BN-Abstände ist mit $1.334 \text{ \AA}$ genauso groß wie im o. e. symmetrischen Bis(amino)bor(1+)-Kation ⁸⁵⁾. Die C2NC6 - Ebene steht im Einklang mit der Formulierung des NBN-Gerüsts als Allenanaloges nahezu orthogonal zur PdN2C11 - Ebene.

Tabelle 3.12: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) in 3.19 (die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb. 3.7)

Bindungslängen

Pd - C11	2.312(3)	Pd - C12	2.297(3)
Pd - N2	2.082(9)	Pd - N2A	2.054(9)
B - N1	1.375(16)	BA - N1A	1.328(17)
B - N2	1.288(15)	BA - N2A	1.346 (16)

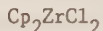
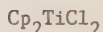
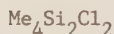
Bindungswinkel

C11-Pd-C12	177.8(2)	N2-Pd-N2A	179.0(3)	C11-Pd-N2	89.3(3)
C12-Pd-N2	89.8(3)	N2A-Pd-C11	91.2(3)	N2A-Pd-C12	89.2(3)
N2A-BA-N1A	178.2(8)	N2-B-N1	178.6(8)	C11-N2-Pd	123.0(7)
C11-N2-B	132.5(10)	Pd-N2-B	104.5(8)	B-N1-C2	119.0(10)
B-N1-C6	118.3(9)	C6-N1-C2	121.6(9)		

3.5 Weitere Umsetzungen des Aminoiminoborans, 1, mit Metallhalogeniden

Vers. 3.29 Durch zweitägiges Rückflußkochen einer äquimolaren Mischung aus 1 und VCl_3 in Methylenchlorid erhält man violette, extrem luftempfindliche Kristalle. Es handelt sich bei dem 1:1-Produkt (Elementaranalyse) um kein Lewis-Säure-Base-Addukt (IR: $2800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bandenfrei). Mit Ausnahme des ^{11}B -NMR-Spektrums waren keine NMR-Spektren registrierbar, da die Substanz paramagnetisch ist. Die Struktur von 3.20 muß deshalb offen bleiben.

Vers. Zwischen den folgenden Halogeniden und 1 konnte keine Reaktion initiiert werden:

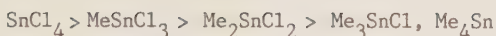


3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Amino-imino-boran 1 kann mit Metallhalogeniden drei strukturell unterschiedliche Produkttypen bilden: offenkettige und cyclische Additionsprodukte sowie Lewis-Säure-Base-Addukte. Da 1 nach quantenmechanischen Berechnungen ¹³⁾ bevorzugt als Nucleophil reagiert, sollte man eine Abhängigkeit der Reaktivität des Metallhalogenids von der Lewis-Acidität des Metallzentrums beobachten können. Neben der Stellung des Metalls im Periodensystem der Elemente sind es vor allem Einflüsse der Substituenten (Elektronegativität des Halogens, Alkylierung) und der Metall-Oxidationsstufe, die die Elektrophilie des Metallhalogenids beeinflussen.

Die Abhängigkeit der Produktbildung vom Halogensubstituenten wurde am Beispiel der Silicium- und Zinnhalogenide studiert. Allgemein nimmt die Reaktivität der M-Hal-Bindung gegenüber 1 mit zunehmender Größe des Halogens ab. So wird mit SiF_4 Mehrfachinsertion gefunden, SiCl_4 und SiBr_4 bilden nur Monoaddukte; während SnCl_4 zum koordinativ geschlossenen Vierring reagiert, bleibt die Reaktion im Falle von SnBr_4 auf der Adduktstufe stehen. SnI_4 bildet mit 1 kein Addukt.

Durch Ersatz elektronegativer Halogenatome durch Alkylsubstituenten nimmt naturgemäß die Elektrophilie des Metallzentrums ab. Dieser Effekt findet z. B. in der folgenden Reaktivitätsabstufung seinen Ausdruck:



Besonders drastisch ist auch die Reaktivitätsabschwächung bei der Substitution von Halogen-Atomen durch den 6 π -Elektronendonator Cyclopentadienyl: während Titan- und Zirkoniumtetrachlorid schon bei tiefen Temperaturen rasch mit 1 reagieren, erzielt auch längeres Rückflußkochen der Cp-substituierten Titan- und Zirkoniumhalogenide in Toluol keine Umsetzung.

Halogenide von Metallen in höheren Oxidationsstufen (z. B. TaCl_5 , NbCl_5) sowie andere Nebengruppenmetallchloride bilden koordinativ cyclisierte Vierringe.

Während Chloride trotz höherer M-Hal-Dissoziationsenergien die Bildung von Additionsverbindungen bevorzugen, erhält man mit allen untersuchten Bromiden (mit Ausnahme von SiBr_4) Lewis-Säure-Base-Addukte. Dieser Unterschied im Reaktionsverhalten kann einerseits auf die geringere Elektrophilie der Bromverbindungen und andererseits auf den größeren Raumanpruch des schwereren Halogens zurückgeführt werden: eine Halogenid-Wanderung vom Metall zum sterisch abgeschirmten Bor sollte um so leichter möglich sein, je kleiner das Halogenatom ist.

Nur in einem Falle konnte eine Konkurrenz zweier Reaktionstypen beobachtet werden: $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ liefert sowohl ein Lewis-Säure-Base-Addukt als auch eine zum Vierring cyclisierte Additionsverbindung. Eine gegenseitige Umwandlung der beiden Palladiumverbindungen beim Erhitzen findet nicht statt.

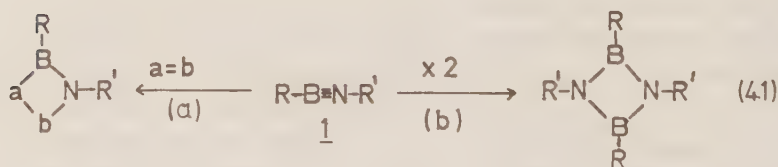
Die beobachteten Reaktionen sind am besten mit einem Additions-Insertions-Mechanismus zu vereinbaren. Die primäre Säure-Base-Addukt-Stufe wird dann als stabiles Endprodukt erhalten, wenn ein nicht zu stark acides Metallzentrum in der durch Komplexierung erhöhten Koordinationszahl beständig ist. Bei den Halogeniden der 4. Hauptgruppe wird Fünffachkoordination erst beim Zinn beobachtet, während die Silicium- und Germaniumhalogenide "normale Additionsprodukte" mit vierfach koordiniertem Metall liefern. Bei besonders stark elektrophilen Übergangsmetallchloriden findet Chlorid-Wanderung zum Bor statt; das Metall erreicht aber durch dative N-Rückbindung eine Erhöhung der Koordinationszahl um eine Einheit.

4. Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, 1, mit Mehrfachbindungssystemen

4.1 Einleitung

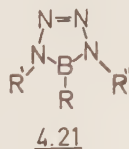
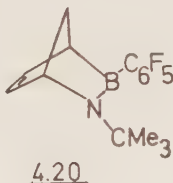
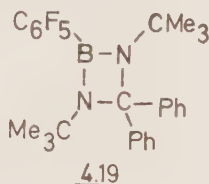
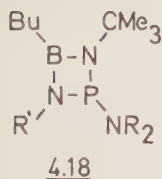
Gegenstand der im 2. und 3. Kapitel beschriebenen Versuche waren formale Insertionsreaktionen des Amino-iminoborans 1 in σ -Einfachbindungen sowie Reaktionen, die zu Lewis-Säure-Base-Addukten führten. Charakteristisch für ungesättigte Systeme, wie die BN-Dreifachbindung ist aber ihre Fähigkeit zu Cycloadditionen. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Isosterie der Alkin-C $\equiv$ C- und Iminoboran-B $\equiv$ N-Dreifachbindungssysteme hingewiesen. Falls die Möglichkeit zur Übertragung bekannter Alkin-Cycloadditionsreaktionen auf die Iminoboran-Chemie besteht, könnten auf einfache Weise kleingliedrige Bor-Stickstoff-Heterocyclen dargestellt werden, deren Eigenschaften und Struktur zu Vergleichen mit entsprechenden C-analogen Schwesterverbindungen einläßt.

Als typische [2+2]-Cycloaddition der Iminoborane kann deren Dimerisation zu Diazadiboretidinen gelten ^{13, 95}). Diese Reaktion (4.1.a) muß stets als Konkurrenzreaktion zur untersuchten Heterocycloaddition (4.1.b) im Auge behalten werden:



Vor Beginn und während der Durchführung dieser Arbeit wurde von P. Paetzold und Mitarbeitern über einige [2+2] - und [2+3] - Cycloadditionsreaktionen mit Organo-imino-boranen berichtet. Beispielsweise reagiert ein Iminoboran mit Iminophosphanen zu Diazaphosphaboretidinen ^{4.18} ⁹⁵) und mit einem Azomethin zum 1,3,2-Diazaboretidin ^{4.19} ¹²). Auf dem Wege einer Diels-Alder-Reaktion erhält man das 2,3-Aza-boranorbornen-5-Derivat ^{4.20} ¹²).

Borimide sind nach Paetzolds Untersuchungen ^{96, 97)} auch gute Dipolarophile. Durch [2+3]-Cycloaddition mit Organylaziden entstehen die Tetraboroline 4.21:



Da 1 als Amino-imino-boran im Vergleich zu den Paetzold'schen Organo-iminoboranen um die Funktionalität einer Aminogruppe bereichert ist, kann man ein abweichendes Reaktionsverhalten erwarten (z. B. ist das Boratom in 1 weniger Lewis-sauer). Deshalb wurden die von Paetzold beschriebenen Reaktionen in der vorliegenden Arbeit z. T. auf 1 übertragen. Außerdem wurden Reaktionen mit Alkenen, Alkinen, Carbonylverbindungen, Azoalkanen, Heterokumulenen u. a. Doppelbindungssystemen in die Untersuchung einbezogen.

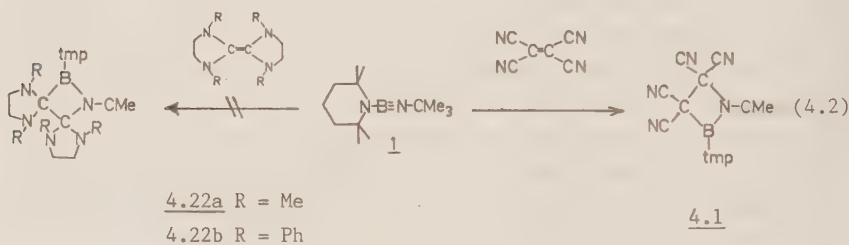
Konzertierte [2+2]-Cycloadditionen sind für reine Kohlenstoffsysteme nach Maßgabe der Woodward-Hoffmann-Regeln ⁹⁸⁾ thermisch verboten und photochemisch erlaubt. Aufgrund veränderter Orbitalsymmetrien läßt sich dieses Konzept jedoch nicht auf Cycloadditionen mit Heteroelement-Mehrfachbindungen übertragen. Weiterhin gilt es nur für konzertierte (synchrone Bindungsbildung und -lösung) electrocyclische Vorgänge, wohingegen für die Borchemie mehrstufige Reaktionsmechanismen, häufig mit Durchlaufen vierfach koordinierter Übergangszustände, charakteristisch sind.

Cheletrope [2+1]-Cycloadditionen von 1 mit Carbenen und Carbenanaloga werden in Kap. 6 beschrieben.

4.2.1 Umsetzungen mit Alkenen, Synthese eines Azaboretidins 4.1

Aus der Kohlenstoffchemie ist bekannt, daß sich Alkene mit Alkinen im Zuge einer $[2+2]$ -Cycloaddition zu Cyclobutenderivaten umsetzen können. Diese Reaktion dient z. B. als Abfangreaktion für Dehydrobenzol-Zwischenstufen ⁹⁹⁾.

Die Cycloaddition von Alkenen mit dem Amino-iminoboran 1 wird von der Alkensubstitution gesteuert. Während die reaktiven elektronenreichen Imidazolidinderivate ¹⁰⁰⁾ 4.22a, b, auch nach zweitägigem Erhitzen (70 °C) mit einer äquimolaren Menge 1 in Toluollösung unverändert vorliegen, erhält man mit dem elektronenarmen Tetracyanethylen innerhalb weniger Minuten bei RT das Cycloaddukt 4.1:

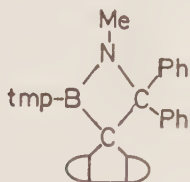


Das in halogenierten Lösungsmitteln gut und in Alkanen mäßig lösliche, farblose 4.1 geht unter Lichteinfluß oder beim Erhitzen (50 °C) in ein schwarzes, nicht charakterisiertes Produkt über.

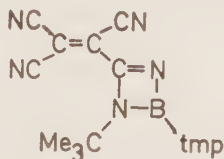
4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung des Cycloaddukts 4.1

Massenspektrometrisch läßt sich der Molekülpeak des 1:1-Adduktes 4.1 bei $m/e = 350$ nur mit sehr geringer Intensität (0.3 %) beobachten. Wichtigste Reaktion unter Elektronenbeschuß ist die Retrosplattung in die Edukte, die zum Basispeak mit $m/e = 207$ ($M^+ - \text{Me} - \text{TCNE}$) führt. Die ^{11}B -Resonanz ($\delta^{11}\text{B} = 32.5$ ppm) von 4.1 erfolgt angesichts der Ringgröße sowie des sterisch anspruchsvollen tmp-Restes bei vergleichsweise hohem Feld. Aus geometrischen Gründen sollte die C_2N -Ebene des tmp-Substituenten stark verdreht zum zentralen Vierring orientiert sein ¹⁰¹⁾. Da dadurch die elektronische Absättigung des

Bors vermindert wird, sollte die ^{11}B -Resonanz bei tieferem Feld erfolgen als die sterisch unbelasteter offenkettiger Borane gleicher chemischer Umgebung. Dies ist jedoch nicht der Fall ($\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$: $\delta^{11}\text{B} = 33.5$; $\text{Me}_3\text{CB}(\text{NMe}_2)_2$: $\delta^{11}\text{B} = 36.4$ ppm²⁹⁾). Diesen Werten ordnet sich das inzwischen von B. Glaser⁸⁶⁾ dargestellte 1,2-Azaboretidin 4.23 zu, so daß 4.1 tatsächlich eine Sonderstellung zukommt.



4.23 $\delta^{11}\text{B} = 36.5$



4.1a

Mit $\delta^{11}\text{B} = 32.5$ ppm läßt sich auch eine Tris(amino)boran-Struktur, etwa 4.1a, vereinbaren. Diese Möglichkeit wird jedoch durch die weiteren spektroskopischen Daten und eine Röntgenstrukturanalyse ausgeschlossen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen nämlich zwei Signale gleicher Intensität bei 111.0 und 111.9 ppm, im typischen Bereich von Cyano-Kohlenstoffen⁷⁶⁾. Daraus läßt sich ableiten, daß der Vier-ring in 4.1 entweder planar ist oder einer so schnellen Inversionsbewegung unterliegt, daß diese im NMR-Zeitmaßstab nicht aufgelöst wird. Die olefinischen Kohlenstoffatome des Tetracyanethylens erfahren in 4.1 durch die Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 die zu erwartenden Hochfeldverschiebungen (C-N: 49.0 oder 59.0; C-B: 38.0 ppm).

4.2.3 Röntgenstrukturanalyse des Diazaboretidins 4.1

Die Kristallstruktur sollte die Topologie von 4.1 und insbesondere die Frage der Ringkonformation klären, zumal zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Bestimmung noch keine Röntgenstrukturanalyse eines 1,2-Azaboretidin-Ringes vorlag.

Einkristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte CH_2Cl_2 -Lösung erhalten. 4.1 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$.

Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Vierringstruktur wird bestätigt. Abb. 4.1 zeigt einen ORTEP-Plot des Cycloadduktes, in der Tabelle 4.1 befinden sich ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Weitere Daten sind in Lit.¹⁰²⁾ zu finden.

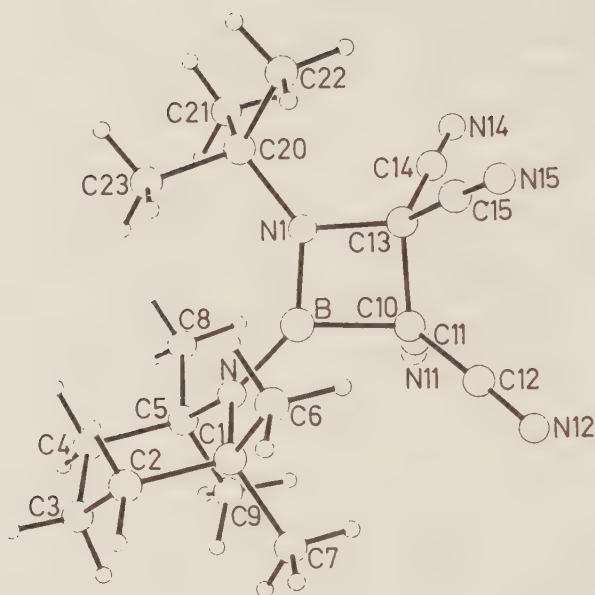


Abb. 4.1: ORTEP-Plot von 4.1

Der zentrale, nicht planare BNCC-Vierring weist eine trapezoide Form auf. Auffällig ist der sehr lange BC-Abstand von 1.714 Å, der um 0.15 Å über dem "normalen" Einfachbindungsabstand liegt ²⁶⁾. Die Ring-CC- und -NC-Bindungslängen spiegeln die auf die Cycloaddition zurückgehende Umhybridisierung des Kohlenstoffs von sp^2 nach sp^3 wider. Sie sind nunmehr Einfachbindungen. Offenbar infolge des langen BC-Abstandes sind die C-CN-Bindungen an C 10 um 0.025 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen an C 13. Die Topologie der Cyanogruppen wird durch die Vierringbildung nicht merklich beeinflusst: die CN-Bindungslängen repräsentieren mit einem gemittelten Wert von 1.146 Å Dreifachbindungen ²⁶⁾, die N=C-N-Winkel betragen nahezu 180 °. Winkelsummen von 360 ° für die B- und N-Atome sowie von 358.3 ° für das tmp-Stickstoffatom charakterisieren jeweils sp^2 -Hybridisierung. Dementsprechend liegen die innerhalb der Fehlergrenze gleichen exo- und endocyclischen BN-Bindungslängen (1.414(3) bzw. 1.411(3) Å) im für dreifach koordiniertes Bor typischen Bereich. Die Bindungsordnung

beträgt ca. 1.5. Bedenkt man jedoch, daß der tmp-Ring mit 82.2 ° eine nahezu orthogonale Einstellung zur gemittelten Vierringebene einnimmt, erscheint der exocyclische BN-Abstand zu kurz. Denn in dieser Konformation sind BN-(pp)-Orbitalüberlappungen in erster Näherung nicht möglich. Die ungewöhnlich kurze BN-Einfachbindung ist auch ein Charakteristikum anderer tmp-substituierter Boretidine, z. B: des Diazadiboretidins 2 sowie des Thiazaboretidins 4.16 (Kap. 4.11.3).

Der mit 81.8 ° sehr spitze Ringinnenwinkel an C 10 weist auf eine erhebliche Ringspannung hin. Diese kann auch als Ursache des langen BC-Abstandes gelten und macht die massenspektrometrisch beobachtete Retrosplattung in die Edukte verständlich. Am wenigsten gibt der trigonale Stickstoff der Baeyer-Spannung nach (96.6 °).

Vergleicht man 4.1 mit dem isoelektronischen Cyclobuten, findet man als augenfälligsten Unterschied, daß der C-Homocyclus nach Mikrowellen-¹⁰²⁾ und Elektronenbeugungsdaten¹⁰³⁾ planar ist, während das 1,2-Azaboretidin leicht gefaltet ist. Die ermittelten Dachwinkel zwischen CBN- und CCN- sowie BNC- und BCC-Ebenen betragen jeweils 10.1 °. Die Faltung geht offensichtlich auf den sterischen Druck der raumfüllenden tmp- und CMe₃-Substituenten zurück.

Tab. 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (in Å bzw. Grad) in 4.1, die Atombezeichnung erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb 4.1

Bindungslängen

B - N1	1.414(3)	B - C10	1.714(3)	C13 - N1	1.472(3)
C10-C13	1.588(3)	B - N	1.411(3)	N14-C14	1.145(3)
N11-C11	1.152(3)				

Bindungswinkel

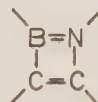
B-N1-C13	96.9(2)	N1-C13-C10	91.9(1)	N1-B-C10	88.6(1)
B-C10-C13	81.8(2)	N-B-C10	132.6(2)	N11-C11-C10	175.8(2)
N14-C14-C13	177.5(2)	C1-N-C5	119.3(1)	B-N-C5	121.4(1)
B-N-C1	117.6(1)				

4.3 Umsetzungen von Alkinen mit dem Amino-imino-boran 1; Versuche zur Synthese eines 1,2-Azaborets

Vertreter der 1,2-Azaborete 4.25 sind bisher nicht bekannt. Sie besitzen wie das kohlenstoffanaloge Cyclobutadiensystem ein 4π -Elektronengerüst.



4.24



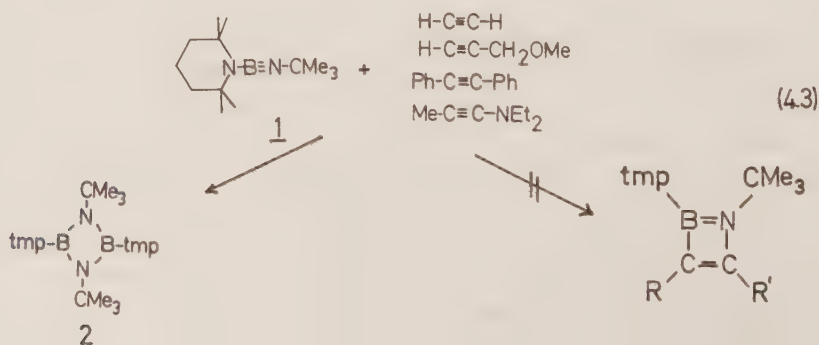
4.25

Nach der Hückel-Regel ist Cyclobutadien eine antiaromatische Verbindung; der unsubstituierte Vierring ist deshalb nur bei extrem tiefen Temperaturen (8 - 20 K) beständig. Eine erhebliche Stabilitätssteigerung läßt sich durch Metallkomplexierung oder Einführung sogn. Push-Pull-Substituenten bewerkstelligen ¹⁰⁵⁾,

Es ist von Interesse, ob sich die Instabilität des Cyclobutadiensystems auf die Borchemie übertragen läßt ¹⁰⁶⁾. Weiterhin soll durch Substituentenvariation am Alkin der Elektronenbedarf für eine Reaktion mit dem Borimid 1 geklärt werden.

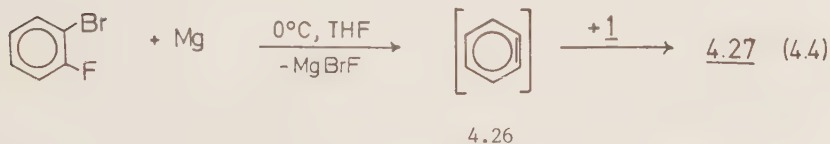
4.3.1 Reaktionen von 1 mit elektroneutralen und elektronenreichen Alkinen

Vers. 4.3-4.5 Nicht aktivierte Alkine (Acetylen, Propargylmethylether, Tolan) sowie ein elektronenreiches Inamin reagieren nicht mit dem Iminoboran
Vers. 4.6 1. Es erfolgt lediglich eine Dimerisierung des Iminoborans zu 2 nach Gl. (4.3):



4.3.2 Umsetzung von 1 mit Dehydrobenzol

Vers. 4.7 Da benzosubstituierte Cyclobutadienderivate gegenüber der Stammverbindung einen erheblichen Stabilitätsgewinn erfahren (z. B. ist Bis(phenylen) bei RT beständig), wurde das Arin 4.26 mit 1 umgesetzt. Es wird nach Gl. (4.4) auf sehr schonendem Weg erzeugt¹⁰⁷⁾:

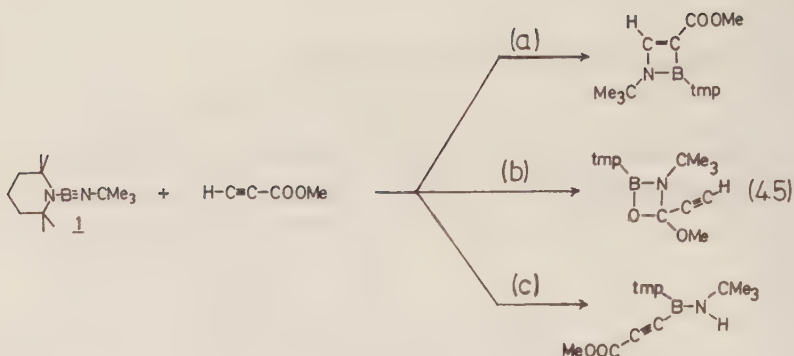


4.27 wird nach Entfernen des Lösungsmittels und der Mg-Salze als gelbliches, in Hexan gut lösliches Öl erhalten. Im 64-MHz-¹¹B-NMR-Spektrum erkennt man ein unsymmetrisches Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 33.2$. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind aufgrund ihrer Linienvielzahl nicht interpretierbar; jedoch läßt das Integrationsverhältnis zwischen Phenyl- und Alkylprotonen (ca. 4:27) auf ein 1:1-Addukt schließen. Die genannten Befunde geben zu der Vermutung Anlaß, daß 4.27 das oligo- oder polymere Folgeproduktgemisch eines intermediär entstandenen, instabilen benzoanelierten 1,2-Azaborets sein könnte.

4.3.3 Umsetzungen von 1 mit elektronenarmen Alkinen

4.3.3.1 Umsetzung mit Propiolsäuremethylester

Vers. 4.8 Der Propiolsäureester setzt sich mit 1 innerhalb 24 h bei RT quantitativ zu 4.2, einem leicht gelblichen Öl, das i. Vak. unzersetzt destilliert, um. Elementar- und massenspektrometrische Analyse beweisen die 1:1-Stöchiometrie des Addukts. Dessen borchemische Verschiebung von 25.1 ppm ist sowohl mit einem Angriff auf die C=O-, auf die C≡C- oder die acide C-H-Funktion nach (4.5) zu vereinbaren. Da im IR-Spektrum von 4.2 bei 2195 cm⁻¹ die Bande einer CC-Dreifachbindung auftritt, ist (a) auszuschließen. Weiterhin läßt sich IR-spektroskopisch das Vorliegen einer Carbonylfunktion (1712 cm⁻¹) sowie eines R₂N-H-Strukturelementes ($\nu_{\text{N-H}} : 3440 \text{ cm}^{-1}$) beweisen. Also wird nach (4.5.c) das Alkynylboran 4.2 gebildet.



Dies belegen auch die ^{13}C -NMR-Daten: Singulett-Signale bei 154.0 und 97.3 ppm werden dem Carbonyl- sowie dem α -Kohlenstoff (Abb. 4.2) zugeordnet. Durch ^{11}B -Entkopplung läßt sich der borgebundene Kohlenstoff als Singulett-Signal bei 116.82 ppm identifizieren. Zum Vergleich seien die ^{13}C -Daten des Propiolsäureesters 4.28 angegeben:

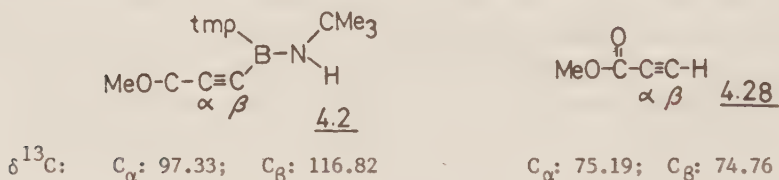


Abb. 4.2: Ausgewählte ^{13}C -Daten von 4.2 und 4.28.

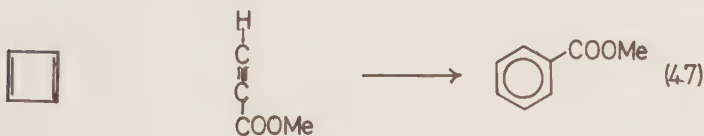
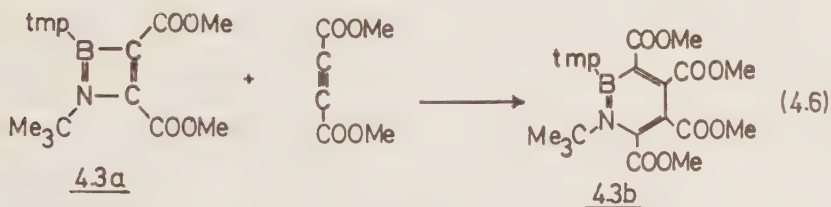
Die Tieffeldverschiebung der Acetylen-Kohlenstoffe in 4.2 gegenüber Propiolsäuremethylester, die für das borgebundene C-Atom 42 ppm beträgt, ist auf $\text{BC}(\text{pp})-\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen, die auch für die ^{11}B -Hochfeldverschiebung des Alkynylborans verantwortlich sind.

4.3.3.2 Umsetzung mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

Da der Propiölester **1** rascher protoniert als sich an **1** cycloadiert, wurde ein CH -freies Alkin, nämlich Acetylendicarbonsäuredimethylester eingesetzt. Der Ester reagiert mit dem Borimid **1** in 6 h bei RT zum gelborangen kristallinen 4.3. Dieses erweist sich als sehr empfindlich: Luftzutritt beantwortet 4.3 mit einer rapiden Blaufärbung.

Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 4.3 liegen vier verschiedene Methoxygruppen vor. Dies, wie auch das Integrationsverhältnis von 12:27 der OMe- zu den übrigen Protonen, sowie das Massenspektrum spricht für die Bildung eines 2:1-Adduktes.

Man könnte daher annehmen, daß sich ein primär entstehendes, aber nicht faßbares 1,2-Azaboret 4.3a durch Reaktion mit einem weiteren Estermolekül zum 1,2-Azaborinderivat 4.3b mit einem 6π -Elektronengerüst nach Gl. (4.6) stabilisiert. Diese Reaktionsmöglichkeit entspricht z. B. der Reaktion von Cyclobutadien mit Propiolsäuremethylester 108), gemäß Gl. (4.7).



Da jedoch 4.3 nur drei gleich intensive IR-aktive Carbonyl-Banden zeigt (Abb. 4.3), erscheint der Strukturvorschlag 4.3b fraglich. Tatsächlich ist 4.3 nach Röntgenbeugungsdaten (Kap. 4.3.3.3) kein Azaborin-, sondern ein 1,3,2-Oxazaborolidin-Derivat.

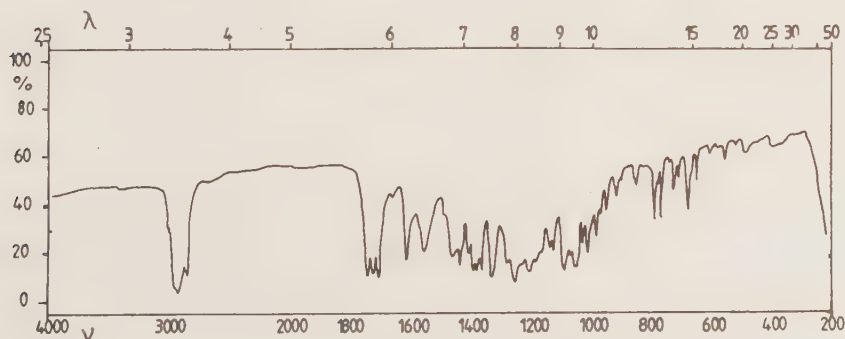
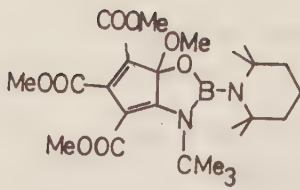
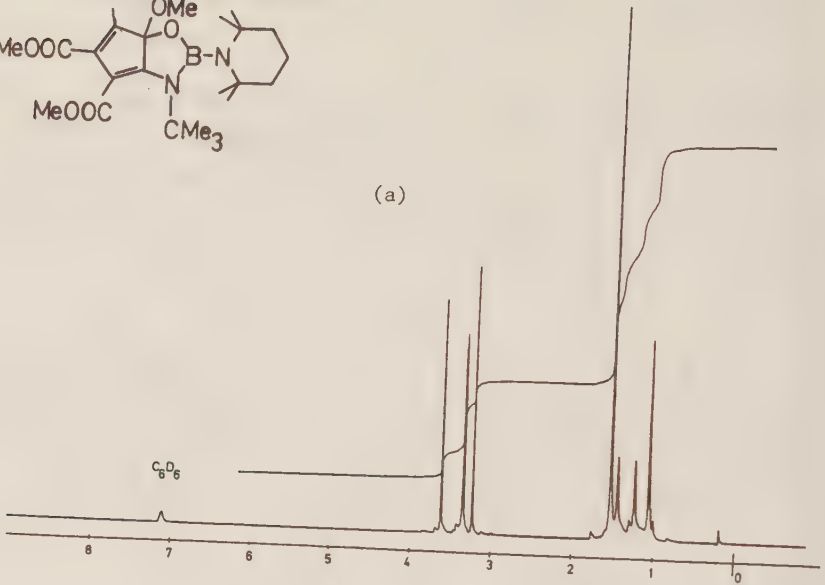


Abb. 4.3: IR-Spektrum von 4.3 (Nujol- bzw. Hostafon-Suspension)



(a)



(b)

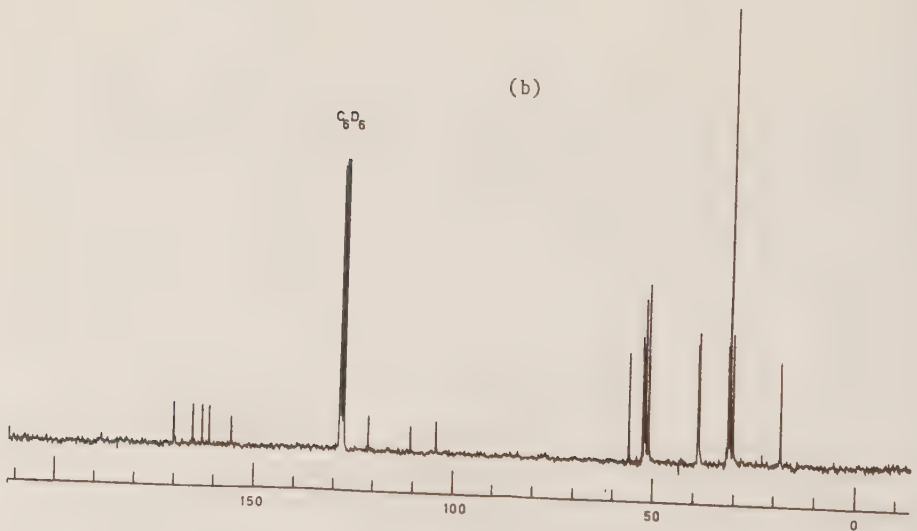
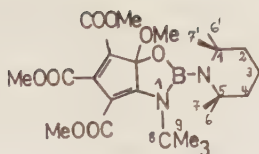


Abb. 4.4: ^1H - (a) und ^{13}C -NMR-Spektrum (b) von 4.3

4.3

Die Substanzklasse der Oxazaborolidine ist seit 1969 bekannt ⁹⁹⁾, jedoch sind NMR- und Kristalldaten unseres Wissens noch nicht publiziert worden ¹¹⁰⁾.

4.3 besitzt einige interessante spektroskopische Eigenschaften (Abb. 4.4). Die ¹¹B-chemische Verschiebung liegt angesichts einer BN₂O-Struktureinheit bei tiefem Feld und spricht deshalb für eine schwache exocyclische BN- π -Bindung. Auch ¹³C- und ¹H-NMR-Daten legen eine Verdrillung des tmp-Liganden gegen die ONLB-Ebene nahe: bei -15 °C beobachtet man im Protonenresonanzspektrum vier Signale für die tmp-Methylgruppen. Bei RT tritt (zufällige) Überlagerung zweier Methylsignale auf, so daß drei Signale im Verhältnis 1:1:2 resultieren. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen im Temperaturbereich zwischen -44 und +72 °C drei Resonanzen für die C-CH₃-Kohlenstoffe (C 6, 7, 9) im Verhältnis 1:5:1. Folglich absorbieren zwei tmp-Methylkohlenstoffatome zufällig bei der gleichen Frequenz wie diejenigen der CMe₃-Gruppe. Auch die tmp-Ring-Kohlenstoffatome zeugen von einer Symmetrierniedrigung: während C 1/5 ein breites Singulett-Signal hervorrufen, erscheinen C 2 und C 4 deutlich getrennt bei 38.57 und 38.31 ppm.

Aus den spektroskopischen Daten läßt sich die Quintessenz gewinnen, daß der Oxazaborolidinring gefaltet vorliegen muß, wobei die Ringinversion auch bei höheren Temperaturen (72 °C) einen langsamen, da in der NMR-Zeitskala auflösbaren, Prozeß darstellt. Die übrigen Daten bieten keine Besonderheiten; sie sind mit der röntgenographisch bestimmten Struktur vereinbar.

4.3.3.3 Röntgenstrukturanalyse des 1,3,2-Oxazaborolidins 4.3

Für eine Röntgenbeugungsanalyse geeignete Kristalle von 4.3 erhielt man durch Abkühlen einer konzentrierten Hexanlösung auf -15 °C. Die blättchenförmigen Kristalle sind triklin, als Raumgruppe wurde $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ ermittelt. Abb. 4.5 zeigt einen ORTEP-Plot von 4.3, in Abb. 4.6 ist eine Ansicht des Oxazaborolidin-Fragments dargestellt.

Die Tabelle 4.2 enthält eine Auswahl wichtiger Bindungslängen und -winkel. Wegen der nicht optimalen Kristallqualität konvergierte die Verfeinerung bei einem R-Wert von 10,38; die Strukturparameter sind deshalb mit vergleichsweise hohen Standardabweichungen behaftet. Die intermolekularen Abstände werden durch van-der-Waals-Kontakte gekennzeichnet, Wasserstoffbrücken oder B...O-Kontakte erkennt man nicht.

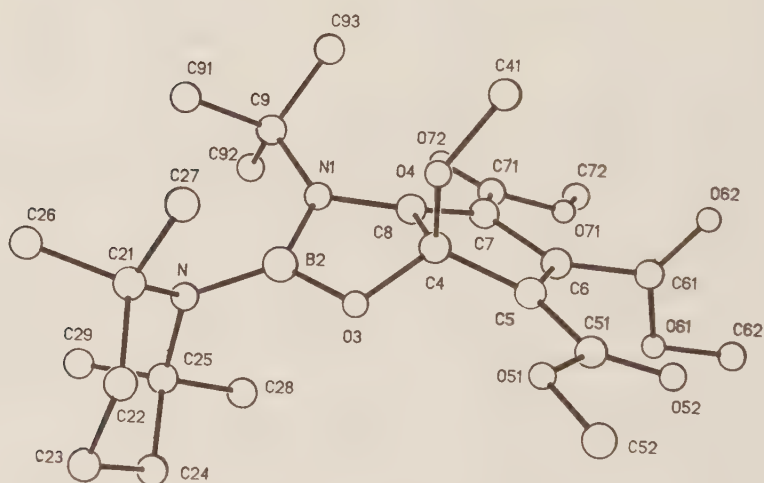


Abb. 4.5: ORTEP-Plot von 4.3

Zentrales Strukturelement des Cycloadduktes 4.3 bilden zwei orthokon-
densierte Fünfringfragmente. Das eine ist ein Cyclopentadien-Typ mit
zwei konjugierten Doppel- und drei Einfachbindungen. Seine Ringgeo-
metrie zeichnet sich durch annähernde Planarität aus (maximale Abwei-
chung eines Ringgliedes von der gemittelten Ringebene 0,07 Å), wes-
halb auch die ideale Pentagon-Ringinnenwinkelsumme (540 °) mit 538,5 °
fast erreicht wird.

Das anellierte Oxazaborolidinsystem ist in Übereinstimmung mit den
NMR-Befunden nicht planar. Es nimmt eine Envelope-Konformation (Abb.

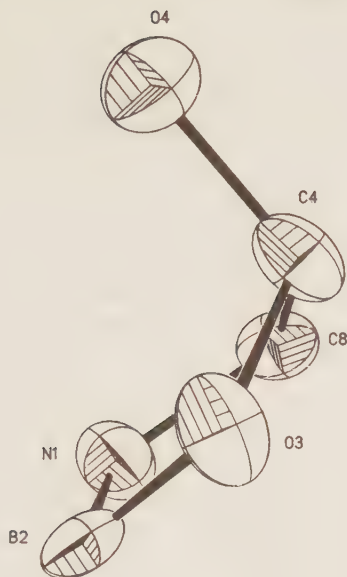
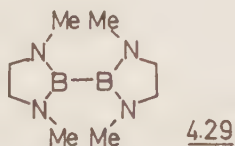


Abb. 4.6: ORTEP-Plot des
Oxazaborolidin-
Fragments in 4.3

4.6) ein, wobei C 8, B 2, N 1 und O 3 nahezu perfekt in einer Ebene liegen (größte Abweichung 0.06 Å), während das einzige sp^3 -hybridisierte Ringatom, C 4, mit 0.46 Å deutlich aus dieser herausragt. Im Gegensatz dazu besitzen die strukturverwandten 1,3,2-Dioxaborolane ¹¹¹⁾ und das Bis(1,3,2-Diazaborolidin) 4.29 ¹¹²⁾ annähernd planare Fünfringe.



Die mit 1.406 bzw. 1.501 Å langen endocyclischen BO- und BN-Abstände (BO in $HBOCH_2CH_2O$: 1.368 ¹¹¹⁾; BN in 4.29: 1.413 Å ¹¹²⁾) sprechen für geringe π -Rückbindungsanteile ¹¹³⁾.

Der sesselförmig konfigurierte tmp-Ring steht zur durch B 3, O 3 und N 1 aufgespannten Ebene in einem Winkel von 82°. Trotzdem ist die exocyclische BN-Bindung mit 1.435 Å deutlich kürzer als die endocyclische. π -Bindungsanteile sollten für diesen Effekt nicht verantwortlich sein, da die Winkelsumme am tmp-N-Atom mit 351° deutlich von der für sp^2 -Hybridisierung zu fordernden (360°) abweicht. Die Bindungsverkürzung wird aber angesichts der langen BN- und BO-Ringbindungen verständlich.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad),
die Atombezeichnung entspricht dem ORTEP-Plot, Abb. 4.5

Bindungslängen

C8-N1-B2	103.6(5)	N1-B2-O3	109.3(6)	B2-O3-C4	106.6(4)
O3-C4-C8	104.0(5)	C4-C8-N1	105.6(5)	O3-B2-N	122.6(5)
N1-B2-N	128.0(7)	C25-N-C21	117.5(2)	B2-N-C21	117.1(6)
B2-N-C25	116.4(7)				

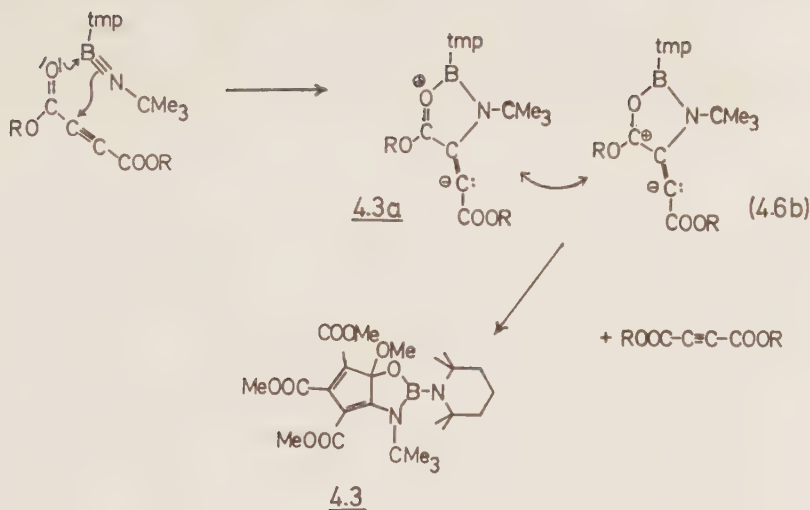
Bindungswinkel

N1 - B2	1.501(7)	N1 - C8	1.390(9)	B2 - O3	1.406(10)
B2 - N	1.435(10)	O3 - C4	1.410(7)	C4 - C5	1.504(11)
C4 - C8	1.518(9)	C4 - O4	1.408(9)	C5 - C6	1.495(10)
C7 - C8	1.378(10)	C9 - N1	1.504(8)		

4.3.3.4 Bildungsmechanismus von 4.3

Die Bildung von 4.3 läßt auf eine Primärstufe 4.3a schließen, die man sich durch 1,3-dipolare Cycloaddition entstanden denken kann; als Triebkraft der Reaktion kann die bekannte Affinität des Bors zum Sauerstoff gelten (Gl. 4.6b).

4.3a ist selbst ein Dipol und addiert sich an ein weiteres Acetylen-Molekül zu 4.3. Da die neu geknüpften Bindungen von den Zentren 1,3 sowie 2,4 des Acetylendicarbonsäureesters ausgehen, liegt Analogie zur "criss-cross"-Reaktion vor²³⁷⁾. Dieser 1917 entdeckte Reaktionstyp²³⁸⁾ kann formal als die Summe zweier [2+3]-Cycloadditionsprozesse beschrieben werden²³⁹⁾. Die interessante Frage, ob die Additionen im vorliegenden Falle stufenweise oder synchron erfolgen, läßt sich mit den experimentellen Fakten nicht belegen.



4.3.3.5 Umsetzung mit Hexafluorbutin

Da Carboxylat-Gruppen dem Iminoboran 1 alternative Reaktionspfade bieten, mußten andere, inerte elektronenziehende Substituenten herangezogen werden. Geeignet erschien vor allem der Trifluormethylrest.

Vers. 4.10 Hexafluorbutin reagiert sehr langsam mit 1. Nach dreitägigem Rühren mit einem vierfachen Alkinüberschuß in einer abgeschmolzenen Glasampulle reagiert 1 nicht quantitativ ab. Es bildet sich ein zähes, gelartiges Produkt, das nach Vakuumtrocknung als gelbes Pulver erhalten wird, welches in gängigen Lösungsmitteln nur schwer löslich ist. ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren in C_6D_6 belegen, daß zumindest der lösliche Anteil des Produktes uneinheitlich ist. Da im IR-Spektrum mindestens vier Absorptionen im Doppelbindungsgebiet ($1773 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) auftreten, ist ein Angriff des Iminoborans auf die acetylenische Dreifachbindung belegt. Die Zusammensetzung des polymeren (?) Produktes läßt sich aus Ausbeute und Elementaranalyse zu etwa 1:2.5 (1:Hexafluorbutin) bestimmen.

4.4 Umsetzungen von 1 mit Carbonylverbindungen

Alkine reagieren im allgemeinen nur basenkatalysiert (über Acetylid-Anionen) mit Carbonylverbindungen ¹¹⁴⁾. Da jedoch der Iminostickstoff ein stark Lewis-basisches Reaktionszentrum darstellt, sollte die BN-Dreifachbindung eine wesentlich höhere Reaktivität aufweisen.

4.4.1 Umsetzung mit Methanal zum 1,3,2-Oxazaboretidin 4.4

Ver. 4.11 Tatsächlich ist durch Einwirkung wasserfreien Formaldehyds auf 1 rasch und quantitativ das 1:1-Addukt 4.4 zu erhalten. Auch bei einem großen Aldehyd-Überschuß ergeben sich keine Hinweise auf Folgereaktionen.

Die spektroskopischen Daten legen für 4.4 die Struktur eines 1,3,2-Oxazaboretidins nahe:



4.4 bildet ein unter reduziertem Druck unzersetzt destillierbares Öl. Seine $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (27.4 ppm in Hexan, 26.2 ppm in Benzol) sind gut mit derjenigen des Oxazaboretidins 4.14 (Kap. 4.11.2, $\delta^{11}\text{B}$ = 27.9) vergleichbar. Im Vergleich mit offenkettigen Boranen, die ein BN₂O-Strukturelement besitzen, bedeutet dies eine Tieffeldverschiebung von etwa 2 ppm ²⁹⁾, eine Folge der mit Ringspannung verbundenen Einbindung des Bors in einen Vierringheterocyclus.

Da für die tmp-Methylgruppen in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur jeweils ein Signal zu beobachten ist, scheint der Substituent um die exocyclische BN-Bindung frei drehbar zu sein.

4.4.2 Umsetzungen von 1 mit Ketonen

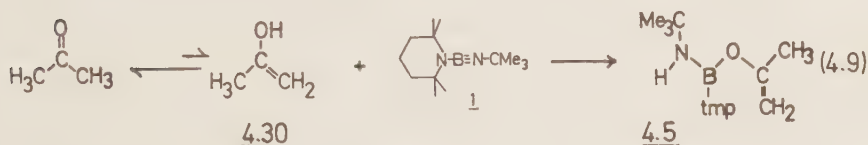
Vers. 4.12 Überraschend bleibt beim Erhitzen einer Mischung aus Benzophenon und 1 in Toluol-Lösung eine Reaktion aus.

Um zu überprüfen, ob für die Reaktionsträgheit des Ketons sterische

Vers. 4.13 Gründe ausschlaggebend sind, wurde eine Umsetzung mit Aceton durchgeführt. Bei einstündigem Rühren einer Lösung von 1 in Aceton findet

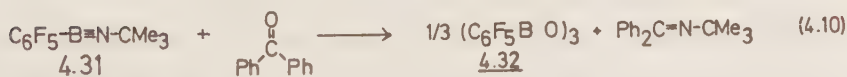
bei Raumtemperatur keine ^{11}B -spektroskopische Veränderung statt. Erst zweieinhalbstündiges Rückflußkochen (56°C) erzielte die quantitative Bildung von 4.5, einem farblosen Öl, das nach destillativer Reinigung in guter Ausbeute (71 %) erhalten wurde.

Die spektroskopischen Daten identifizieren 4.5 eindeutig als Boryl-vinylether, der nach Gl. (4.9) durch Insertion des Iminoborans in die OH-Funktion des Enol-Tautomeren 4.30 entsteht:



Offensichtlich ist der nucleophile Angriff des Carbonyl-Sauerstoffs auf das sterisch abgeschirmte Bor-Atom analog (4.8) nicht mehr möglich. Deshalb bestimmt der nucleophile Imino-Stickstoff durch OH-Insertion den Reaktionsverlauf.

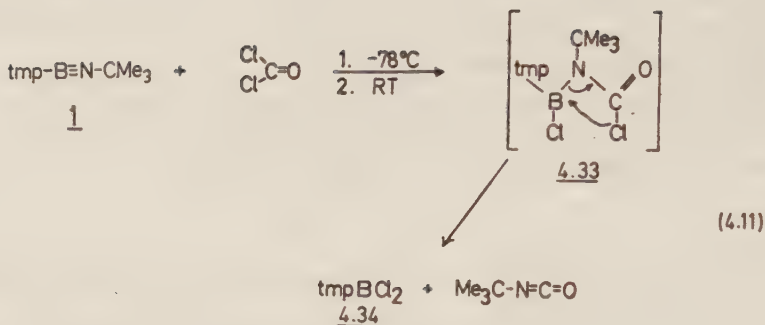
Abschließend soll das Reaktionsverhalten von Organo-imino-boranen und 1 gegenüber Ketonen verglichen werden. Da sich erstere mit Benzophenon in einer Wittig-analogen Reaktion (Gl. 4.10) zu 4.32 umsetzen und mit enolisierbaren Carbonylverbindungen Produkte analog Gl. (4.9) bilden, können sie als reaktiver gelten.



4.4.3 Umsetzung mit Phosgen

Sterisch weniger anspruchsvoll als Aceton ist Phosgen, dessen O-Atom weniger nucleophil, dessen C-Atom aber gleichzeitig elektro-

Vers. 4.14 philer ist. Es reagiert rasch mit 1, allerdings nicht unter Cycloaddition, sondern unter Spaltung der Iminoboran-BN-Bindung, wobei nach Gl. (4.11) tmpBCl_2 entsteht. (4.11) enthält zugleich eine Vorstellung über eine Zwischenstufe.

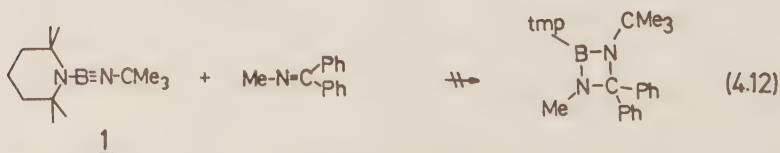


4.34 kann nach Destillation in 71 %iger Ausbeute isoliert und anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert werden. Das intermediär wahrscheinlich gebildete Chlorkohlensäureamid 4.33 konnte nicht nachgewiesen werden.

4.5 Umsetzung von 1 mit N-Methyl-diphenylimin

Da das Iminoboran bekanntlich rasch mit NH-Funktionen reagiert ¹⁴⁾, verbot sich für die Darstellung eines Diazaboretidins durch [2+2]-Cycloaddition der Einsatz des N-unsubstituierten Imin-Grundkörpers sowie Imin-Enamin-tautomerisierbarer Azomethine.

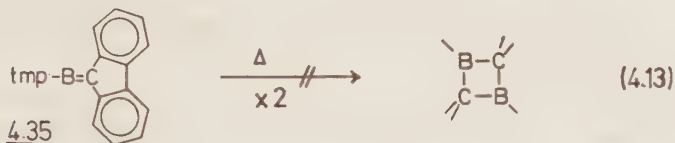
Vers. 4.15 Als leicht zugängliches, stabiles Reagenz bot sich deshalb das Ketenimin N-Methyl-diphenylamin an. Dieses verhielt sich jedoch, ähnlich wie das in naher Verwandtschaftsbeziehung stehende Benzophenon, gänzlich unreaktiv gegenüber 1:



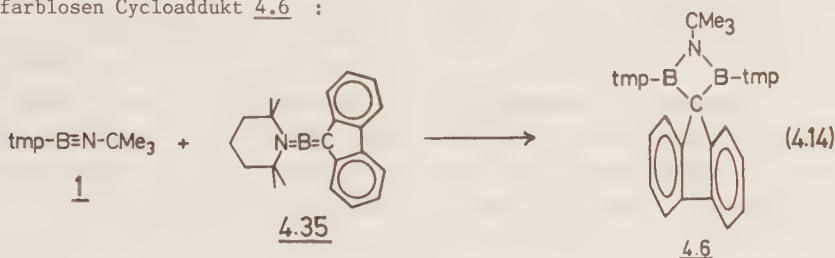
4.6 Umsetzung mit dem Methylenboran 4.35 zum 1,2,4-Azadiboretidin 4.6

Es war von besonderem Interesse, ob das erst kürzlich erstmalig dargestellte Methylen-aminoboran 4.35 ⁸⁾ trotz seiner enormen Sperrigkeit, die z. B. dessen Dimerisation zum Diboretan 4.36 nach Gl. (4.13) verhindert, mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvoll substituierten

1 reagieren kann. Im Prinzip war dies zu erwarten, da 1 als ein elektronenreiches, 4.35 jedoch als ein elektronenarmes System angesehen werden kann ^{86, 115}).



Vers. 4.16 Tatsächlich reagieren 1 und 4.35 bei RT rasch und quantitativ zum farblosen Cycloaddukt 4.6 * :



Dieses besitzt eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit.

4.6.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung des Cycloadduktes 4.6

Aus dem Integrationsverhältnis der Phenyl- und Alkylprotonen im Protonenresonanzspektrum sowie MS-Daten läßt sich die Bildung eines 1:1-Adduktes ableiten. Dieses zeigt nur ein Borsignal bei $\delta^{11}\text{B} = 38.1$, das für eine N_2C -Umgebung des Bors bei recht niedrigem Feld liegt ²⁹). Aus der Äquivalenz der beiden C-Atome, der beiden tmp-Gruppen (^1H - und ^{13}C -NMR) sowie der Tatsache, daß die beiden Phenylhälften des Fluorenylsubstituenten identisch sind (^{13}C : 6 Phenyl-Signale), folgt, daß 4.6 in Lösung eine Vierringstruktur der Symmetrie C_{2h} besitzen muß. Die NMR-spektroskopisch gesicherte Regio-spezifität der Reaktion (4.14) ergibt sich im übrigen auch zwanglos aus den Polaritäten der Edukte.

Die tmp-Reste müssen sich wegen des beachtlichen sterischen Raumbedarfs der Fluorenyl- und tert.-Butyl-Substituenten orthogonal zur

* Die Umsetzung mit dem Methylenboran 4.35 wurde gemeinsam mit Herrn Dipl. Chem. E. Mayer durchgeführt.

BCNB-Vierringebeene einstellen. Folglich sind die tmp-Methylgruppen paarweise inäquivalent, was jeweils zwei Signale in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen. Die dem Fluorenylgerüst zugewandten Methylprotonen geraten dabei in den diamagnetischen Ringstrombereich des Aromaten, werden also im ^1H -NMR-Spektrum zu ungewöhnlich hohem Feld ($\delta^1\text{H} = 0.61$ ppm) verschoben.

Die schlechte Abschirmung der Borkerne steht mit der orthogonalen Einstellung der tmp-Substituenten zum zentralen Vierring (fehlende BN-(pp) π -Bindungen), im Einklang.

4.6.2 Röntgenstrukturanalyse des 1,2,4-Azadiboretidins 4.6

Um die genaue Topologie und insbesondere die Ringkonformation des bisher unbekannten B_2NC -Vierringsystems zu ermitteln, wurde von 4.6 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

4.6 kristallisiert aus Hexan in farblosen Plättchen. Als triklin Raumgruppe wurde $P 2_1/c$ mit $Z = 4$ bestimmt.

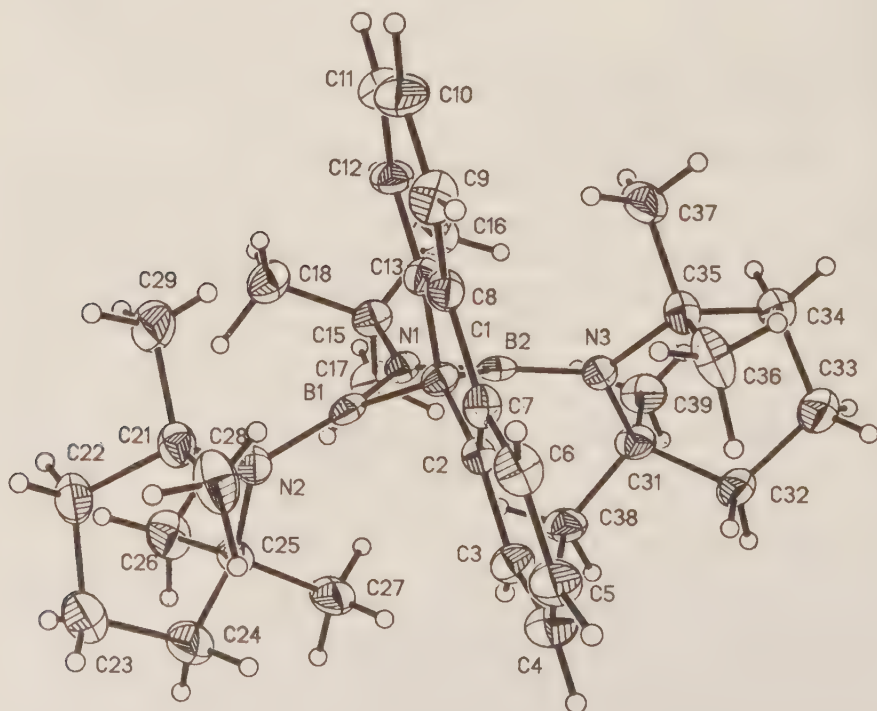


Abb. 4.7: ORTEP-Plot von 4.6

Die Strukturanalyse bestätigt die aus den Spektren abgeleitete Azaboretidinstruktur. Wichtig ist die Nichtplanarität des trapezoid verzerrten Vierringes, wie es der ORTEP-Plot in Abb. 4.7 aufzeigt. Die Abwinkelung entlang der BB-Achse beträgt 22.8° , die durch C1/B2/N1 und C1/B1/N1 gebildeten Ebenen schneiden sich sogar unter einem Dachwinkel von 24.6° .

Während die Ringinnenwinkel an den Boratomen und am Stickstoff nicht stark von 90° verschieden sind, ist der entsprechende Winkel an C 1 auf ungewöhnliche 78.1° zugespitzt. Dies läßt eine erhebliche Ringspannung vermuten. Die insgesamt recht langen BC- und BN-Abstände führen wir auf den erheblichen sterischen Anspruch der tmp-, Fluorenyl- und tert.-Butyl-Substituenten zurück, die eine Cycloaddition gerade noch zulassen.

Während die endocyclischen BC-Abstände innerhalb der Standardabweichung identisch sind, übersteigt der Längenunterschied der beiden Ring-BN-Bindungen die Fehlergrenze. Der Abstand von gemittelten $1.463 \text{ \AA}$ zwischen den sp^2 -hybridisierten B- und N-Atomen (Winkelsummen: 359.7 (B 1); 359.6 (B 2); 357.7° (N 1)) übertrifft um $0.05 - 0.1 \text{ \AA}$ den Erwartungswert ⁵⁷).

Die innerhalb der Standardabweichung als gleich zu betrachtenden exocyclischen BN-Abstände sind mit $\overline{BN} = 1.442 \text{ \AA}$ etwas kürzer als die endocyclischen. Sie sind vergleichbar mit $1.467 \text{ \AA}$ für die exocyclischen BN-Bindungen im Diazadiboretidin 2. Dies, obwohl die tmp-Ebenen mit 47.0 bzw. 51.3° gegen die Vierringebene verdrillt stehen (siehe Kap. 4.2.3).

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Interplanarwinkel in 4.6 (in $\text{\AA}$ bzw. in Grad, die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb. 4.7).

N1 - B1	1.456(5)	N1 - B2	1.471(5)	N2 - B1	1.446(5)
N3 - B2	1.437(5)	B1 - C1	1.647(5)	B2 - C1	1.645(5)

nicht bindende Abstände: B1 - B2 2.074

N1 - C1 2.267

B2-N1-B1 90.2 C1-B2-N1 93.2 N1-B1-C1 93.7

B1-C1-B2 78.1

Diederwinkel: B2-N1-B1

157.2

C1-B2-N1

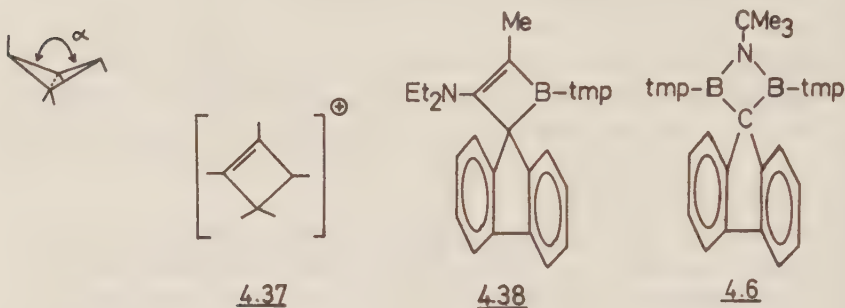
155.4

B2-C1-B

C1-B1-N1

4.6.2 Vergleich mit isoelektronischen Systemen

In Abb. 4.8 sind wichtige Strukturdaten von mit 4.6 verwandten Verbindungen zusammengestellt:



Faltungswinkel α :

ber.	148 * 116b)	152 * 117)	
gef.	148.5 118)	168.1 86)	157.2

1,3-Abstand:

ber.	1.79 * 116b)	1.90 * 117)	
gef.	1.78 118)	2.055 86)	2.074

Abb. 4.8: Faltungswinkel α (in Grad) und 1,3-Abstände (in Å) des Cyclobutenyl-Kations sowie isoelektronischer Bor-Heterocyclen (mit * versehene Angaben gelten für den Grundkörper, d. h. alle Substituenten = H).

Das gefaltete Cyclobutenyl-Kation 4.37 läßt sich infolge starker 1,3-Wechselwirkungen als Homocyclopropenylum-Kation beschreiben ^{116, 119}). Während Schleyer et. al. ¹¹⁷⁾ aufgrund quantenmechanischer Modellrechnungen für die isoelektronischen 1,2-Dihydroborete zu ähnlichen Strukturvorhersagen gelangten, ergab eine Röntgenstrukturuntersuchung am Dihydroboret 4.38 erheblich von den Vorhersagen abweichende Strukturparameter ⁸⁶⁾. Insbesondere wird das Vorliegen transannularer 1,3-Wechselwirkungen in Frage gestellt.

In diesem Zusammenhang wird ein weiteres Cyclobutenyl-Kation-analoges

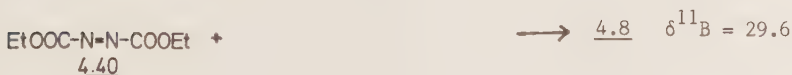
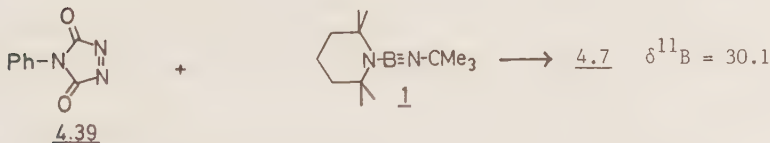
Vierringsystem, das 1,2,4-Azadiboretidin 4.6 auf mögliche Homoaromati-
zität überprüft. 4.6 besitzt zwar einen deutlich spitzeren Falt-
winkel α (im Vergleich zu 4.38), jedoch ist der nichtbindende BB-
Abstand mit 2,074 Å sogar etwas länger als z. B. im planaren Diazadi-
boretidin 2 (2,01 Å^{13, 120}). Da die Abwinkelung folglich nicht
auf 1,3-Wechselwirkungen zurückzugehen scheint, verursachen offen-
sichtlich konformative Effekte (Pitzer-Spannung) der raumfüllenden
Substituenten die Faltung¹²¹).

4.7 Umsetzungen mit Azoalkanen

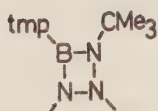
Während Azoalkane $R-N=N-R'$ gute Dienophile darstellen⁵²),
ist über [2+2]-Cycloadditionen mit Alkenen nach unserem Wissen noch
nicht berichtet worden.

Vers. 4.17 Azo-bis(isobutyronitril) reagiert nicht mit dem Iminoboran 1. Im Ge-
gensatz dazu erhält man mit den O-funktionalisierten, elektronenarmen

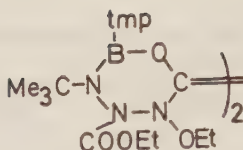
Vers. Azoalkanen 4.39 und 4.40 bei RT innerhalb weniger Stunden die gelben
4.18, 4.19 1:1-Addukte 4.7 und 4.8:



Die 1:1-Stöchiometrie von 4.7 und 4.8 folgt aus der ¹H-NMR-Integration
sowie massenspektrometrischen Daten. 4.8 bildet in Cyclohexan-Lösung
kein höheres Assoziat. Diese Fakten und die ¹H- und ¹¹B-Daten lassen
sich mit der Bildung von Triazaboretidinen 4.41 vereinbaren.



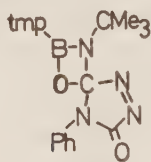
4.41



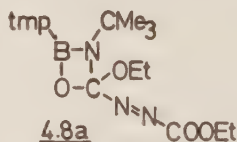
4.42

Struktur 4.41 muß aber aufgrund der ^{13}C -NMR-Spektren ausgeschlossen werden: beide Verbindungen 4.7 und 4.8 verursachen nämlich nur ein Signal im Carbonylbereich, während der Strukturvorschlag 4.41 zwei fordert. Der zweite Edukt-Carbonyl-Kohlenstoff findet sich hochfeldverschoben bei $\delta^{13}\text{C} = 118.5$ (4.7) bzw. 116.59 (4.8), also im Bereich vinyllischer oder spezieller allyllischer Kohlenstoffe. Eine CC-Doppelbindung kann jedoch für 4.8 ausgeschlossen werden, da ihr Auftreten die Bildung einer dimeren Spezies, etwa 4.42 zur Voraussetzung hätte, was aber aufgrund der kryoskopischen Molmassenbestimmung ausgeschlossen werden kann.

Mit den spektroskopischen Daten in Einklang stehen dagegen die Oxazaboretidinstrukturen 4.7a und 4.8a.



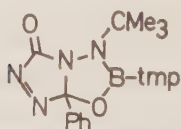
4.7a



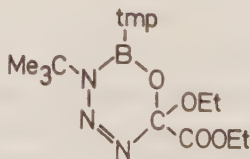
4.8a

Das ^{14}N -NMR-Spektrum von 4.8 liefert ein starkes Argument für diese Struktur: neben breiten Resonanzen der borgebundenen Stickstoffatome bei -295 ppm liegt ein intensives Signal bei $+171$ ppm vor, das eindeutig von einem $\text{N}=\text{N}$ -Strukturelement herrührt (z. B. $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$: $\delta^{14}\text{N} = +170$ 38).

Da jedoch den spektroskopischen Daten auch isomere Strukturen, z. B. 4.7b und 4.8b, die durch 1,3-dipolare Cycloaddition entstehen könnten, genügen, wird auf eine weitere Diskussion bis zum Vorliegen röntgenographischer Daten verzichtet.



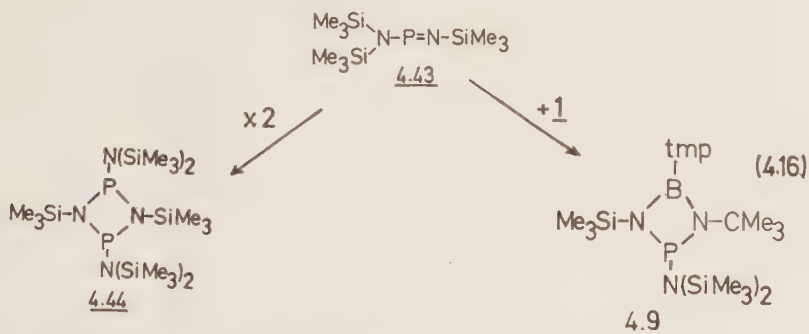
4.7b



4.8b

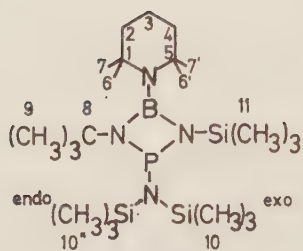
4.8 Umsetzung von 1 mit einem Iminophosphan zum 1,3,2,4-Diazaphosha-boretidin, 4.9

Bis(trimethylsilylamino)trimethylsilylimino-phosphan, 4.43, ist eine gekühlt lagerfähige Substanz, die sich bei RT im Laufe von mehreren Monaten zum 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin 4.44 dimerisiert (122). In Gegenwart vom Amino-imino-boran 1 bildet sich aber bereits bei RT rasch und quantitativ das 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidin 4.9:



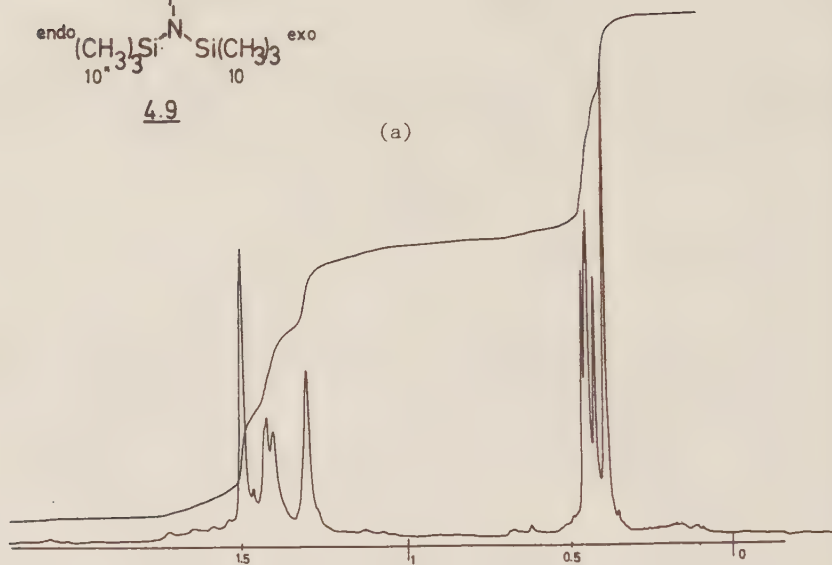
4.43 reagiert analog mit $n\text{Bu-B}\equiv\text{N-CMe}_3$ ⁹⁵⁾.

Aus den ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 4.9 folgt die Konfiguration des Ringsystems: im Protonenresonanzspektrum tauchen für die tmp-Methylgruppen drei Signale im Verhältnis 1:1:2 auf (Abb. 4.9); ^{13}C -NMR-spektroskopisch lassen sich für diese Methylgruppen vier, für C 1/5 und C 2/4 zwei und C 3 ein Signal beobachten. Nimmt man angesichts der sperrigen SiMe_3 - und CMe_3 -Substituenten eine orthogonale Stellung des tmp-Ringes zur zentralen Vierringebene an, so ist die Signalmultiplizität unter Annahme eines benachbarten chiralen Zentrums zu verstehen (CP-Kopplungen der beobachteten Größe über vier Bindungen sind nicht bekannt). Ein derartiges Zentrum stellt das Phosphor- Ringatom dar. In Analogie zur Struktur von 4.44 ¹²²⁾ wird angenommen, daß ein planarer Vierring mit koplanaren Nachbaratomen vorliegt, ausgenommen das N-Atom der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe, das aufgrund des dirigierenden Einflusses des freien Elektronenpaares am P aus der Vierringebene herausgedreht ist (Abb. 4.10). Aus diesem Grunde werden die tmp-Kohlenstoffe unter- und oberhalb des Vierringes unterscheidbar.



4.9

(a)



(b)

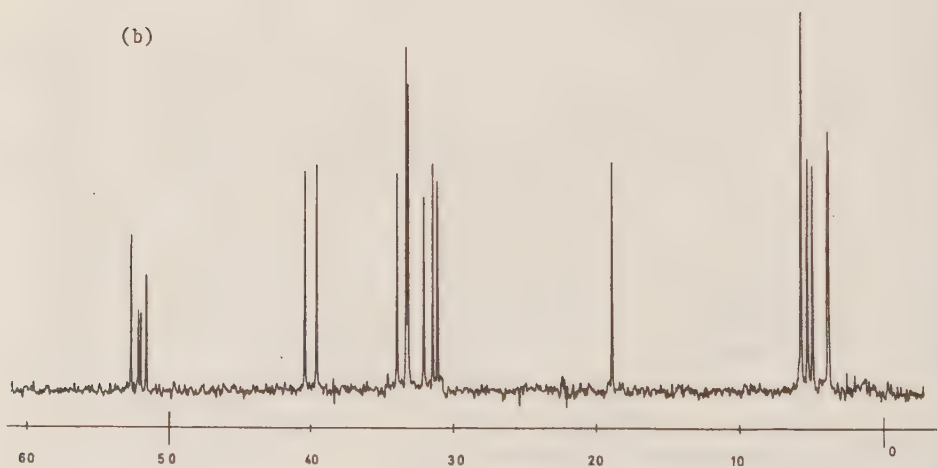


Abb. 4.9: ¹H- (a) und ¹³C-NMR-Spektrum (b) von 4.9

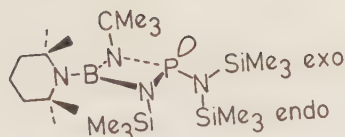
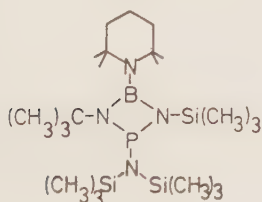


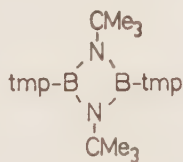
Abb. 4.10. Perspektivische Ansicht von 4.9

Wie ebenfalls bereits in 4.44 beobachtet ¹²²), läßt sich aus der Nichtäquivalenz der N(SiMe₃)₂-Silylreste (¹H- und ¹³C-NMR) eine unerwartet hohe Rotationsbehinderung um die PN-Achse ableiten. Sie hat zur Folge, daß zwischen der dem freien P-Elektronenpaar enger benachbarten exo-Silylgruppe und Phosphor starke HP- und CP-Kopplungen (3.4 bzw. 17.7 Hz) auftreten. Während die P-Kopplung in die CMe₃-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) nicht aufgelöst wird, erfolgt eine Aufspaltung der entsprechenden ¹³C-Resonanzen um 8.9 (CCH₃) bzw. 5.5 Hz (CCH₃).

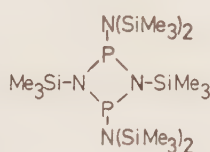
Die von jeweils drei Stickstoffatomen umgebenen Bor- und Phosphoratome sind angesichts ihrer Einbindung in ein Vierringsystem und der Verdrihlung des tmp-Substituenten erstaunlich gut abgeschirmt:



4.9



2



4.44

$\delta^{11}\text{B}$

25.1

35.8 ¹³)

$\delta^{31}\text{P}$

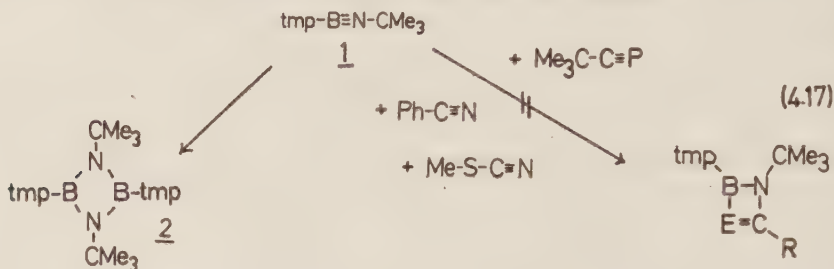
+92.1

+225.9 ¹²²)

Es steht zu vermuten, daß transannuläre BP-Wechselwirkungen an der Hochfeldverschiebung der Ringatome beteiligt sind. Als Hinweis auf B-P-Kontakte kann die Signalverbreiterung ($h_{1/2} = 25$ Hz) des ³¹P-NMR-Signals gelten ¹²⁸).

4.9 Umsetzungen von 1 mit Nitrilen und 2-tert.-Butyl-phosphaethin

Vers. 4.21, 4.22 Die Nitrilfunktionen von Benzonitril und Methylthiocyanat verhalten sich 1 gegenüber völlig inert. Gleiches gilt für das Phosphaalkin
 Vers. 4.23 $t\text{BuC}\equiv\text{P}$. Es findet lediglich eine Dimerisierung von 1 statt.



4.10 Umsetzungen von 1 mit 1,3-Dienen

Die nach ihren Entdeckern Diels und Alder benannte präparativ wertvolle und gründlich untersuchte $[4+2]$ -Cycloaddition von 1,3-Dienen und Dienophilen (z. B. Alkinen) wird im allgemeinen als konzertierte Reaktion gedeutet ¹²³). Als orbitalsymmetriegesteuerte Reaktion ist sie nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ⁹⁸) thermisch erlaubt.

4.10.1 Umsetzungen mit cyclischen 1,3-Dienen

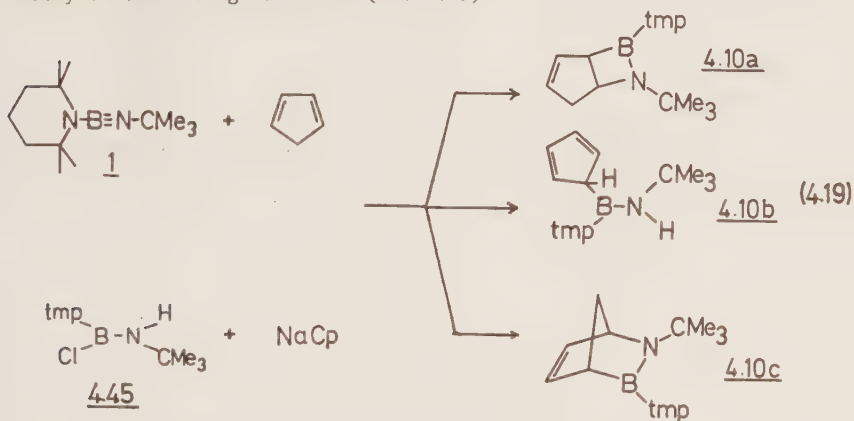
Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Diels-Alder-Reaktion wird nicht nur von Grenzorbitalenergien (die durch Einführung elektronenschiebender oder -ziehender Substituenten weitgehend variierbar sind) gesteuert. Auch konformative Effekte des Diens sind von Bedeutung ¹²⁴). So beeinflusst die Lage des Gleichgewichts zwischen s-cis- und s-trans-Konformerem (Gl. 4.18) die Reaktionsgeschwindigkeit, da ein Teil der Aktivierungsenergie für die Umwandlung der thermodynamisch stabileren s-trans- in die reaktive s-cis-Konformation aufgebracht werden muß:



Weiterhin führt auch ein kleiner 1,4-Abstand zur Reaktionsbeschleunigung¹²⁵⁾. In Cyclopentadien sind die o. g. Voraussetzungen in idealer Weise erfüllt. Daher wurden Umsetzungen von 1 mit cyclischen Dienen untersucht.

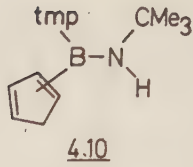
4.10.1.1 Umsetzung mit Cyclopentadien

Vers. 4.24 Das Iminoboran 1 setzt sich mit einem Cyclopentadienüberschuß in wenigen Stunden bei RT quantitativ zum 1:1-Addukt 4.10 um. Die farblose, luftempfindliche Flüssigkeit siedet bei 60 °C/10⁻³Torr unzersetzt. 4.10 erhält man auch bei der Umsetzung des Bis(amino)-chlorborans 4.45 mit Natriumcyclopentadienid. Neben der [4+2]-Diels-Alder-Reaktion ist bei der Umsetzung von 1 mit CpH auch an die Möglichkeit einer [2+2]-Cycloaddition sowie einer Insertion in die acide Methylen-CH-Bindung zu denken (Gl. 4.19):

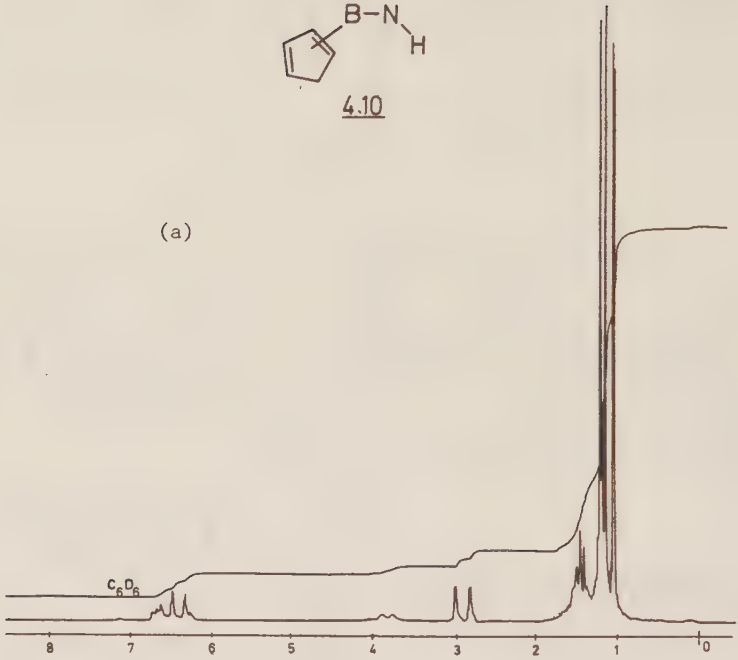


Die ¹¹B-NMR-Verschiebung von 34.2 ppm erlaubt keine Unterscheidung zwischen den Reaktionsprodukten 4.10a - c (lediglich 4.10a läßt sich mit einiger Sicherheit ausschließen, da für den Vierring ein δ¹¹B > 36 ppm zu erwarten ist). Im IR-Spektrum von 4.10 findet man als Hinweis auf eine CH-Insertion bei 3410 cm⁻¹ die schwache Bande einer NH-Schwingung.

Jedoch lassen sich die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 4.11) nicht mit der Struktur 4.10b vereinbaren: das aus der ¹H-NMR-Integration ermittelte Verhältnis zwischen Vinyl-H : Allyl-H : Amin-H beträgt 3:2:1, für 4.10b wäre 4:1:1 zu erwarten. Zwei Protonensignale für CMe₃ sowie ebenfalls zwei ¹³C-NMR-Resonanzen für C 3, C 2/4 sowie C 1/5 jeweils der ungefähren Intensität 1:1 lassen auf ein zweikompo-



(a)



(b)

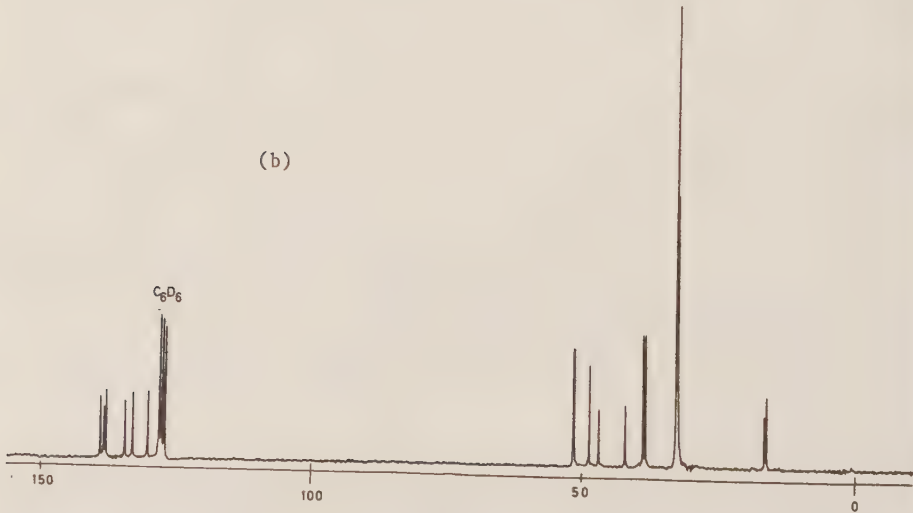
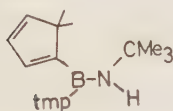
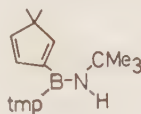


Abb. 4.11: ^1H - (a) und ^{13}C -NMR-Spektrum (b) von 4.10

nentiges Gemisch schließen. Endgültige Klärung verschafft die Aufnahme des ^{11}B -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums. Zu sechs Dublett-Vinylsignalen ($>\text{C}=\text{C}^{\text{H}}$) gesellen sich zwei Singulets ($>\text{C}=\text{C}^{\text{B}}$) bei $\delta^{13}\text{C} = 148.1$ und 142.1 . 4.10 ist somit ein Gemisch der isomeren Vinylborane 4.10d, e:

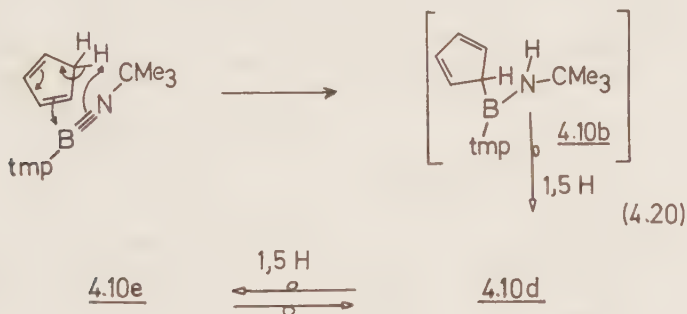


4.10d



4.10e

Deren Entstehung kann man sich in Anlehnung an die Ergebnisse P. Jutzis ¹²⁶⁾ durch intermediäre Bildung des energiereichen, nicht faßbaren Isomeren 4.10b, mit dem Borylsubstituenten in Allylstellung, vorstellen. Dieses stabilisiert sich durch eine thermisch erlaubte suprafaciale 1,5-H-Verschiebung:



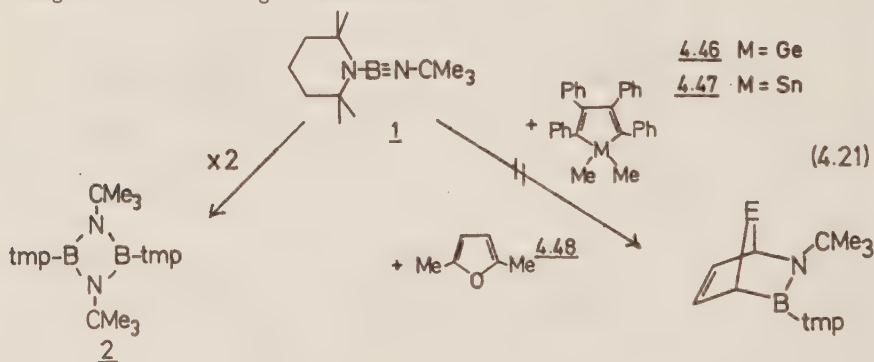
Die Gerüstflexibilität der Cyclopentadienylborane ist von Paetzold ¹²⁷⁾ und Jutzi ¹²⁶⁾ gründlich untersucht worden. Sie belegten an vielen Beispielen, daß der Borylligand stets in vinylischer Position gebunden ist.

Gl. (4.20) steht im Gegensatz zu der von P. Paetzold et al. ¹²⁾ gefundenen Diels-Alder-Reaktion vom Organo-Iminoboran $\text{C}_6\text{F}_5\text{-B}\equiv\text{N-CMe}_3$ und Cyclopentadien. In diesem unterschiedlichen Reaktionsverhalten findet die unterschiedliche Basizität der Iminostickstoffatome ihren Ausdruck: durch den Aminoliganden in 1 wird die Lewis-Acidität des Boratoms gemindert, das freie Elektronenpaar am Iminostickstoff deshalb weniger stark für die BN- π -Bindung beansprucht. In diesem Zusammenhang muß der in jüngster Zeit ebenfalls von Paetzold ¹²⁹⁾ publizierten

Diels-Alder-Reaktion zwischen einem Amino-imino-boran und CpH widersprochen werden: die unvollständig angegebenen spektroskopischen Daten des Reaktionsproduktes zwischen $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{B}=\text{N}-\text{CMe}_3$ und CpH sind viel eher mit einem 4.10-analogen CH-Insertionsprodukt zu vereinbaren ¹³⁰).

4.10.1.2 Umsetzungen mit weiteren cyclischen 1,3-Dienen

Vers. 4.26 Da die Insertion in die acide Cyclopentadien-CH-Funktion offensichtlich wesentlich rascher erfolgt als die [4+2]-Cycloadditionsreaktion, wurden Methylen-disubstituierte Cyclopentadienderivate eingesetzt. Wegen der äußerst umständlichen Darstellungsweise 5,5-dialkyl-substituierter Cyclopentadiene ¹³¹) wurden das Germol 4.46 und das Stannol 4.47 auf ihre Reaktivität überprüft. In beiden Fällen, wie auch bei Einsatz des elektronenreichen Dimethylfurans 4.48 unterblieb die Bildung eines [4+2]-Cycloadduktes; vielmehr "entschloß" sich das Iminoboran, in Vermeidung "chemischer Experimente" seinen bewährten Weg der Dimerisierung zu beschreiten ¹³²):



4.10.2 Umsetzungen mit offenkettigen Dienen

Vers. 4.26 a, b Da auch 2,3-Dimethyl- und 1,4-Diphenylbutadien nicht mit 1 reagieren, wurde zuletzt das Verhalten elektronenarmer Butadiene gegenüber 1 getestet. Die Reaktivität des Borimids 1 gegenüber sauerstoffhaltigen Substituenten (Kap. 4.3, 4.7) schränkte die Auswahl geeigneter Diene ein. Erfolgversprechend erschien 1,4-Dicyanbutadien.

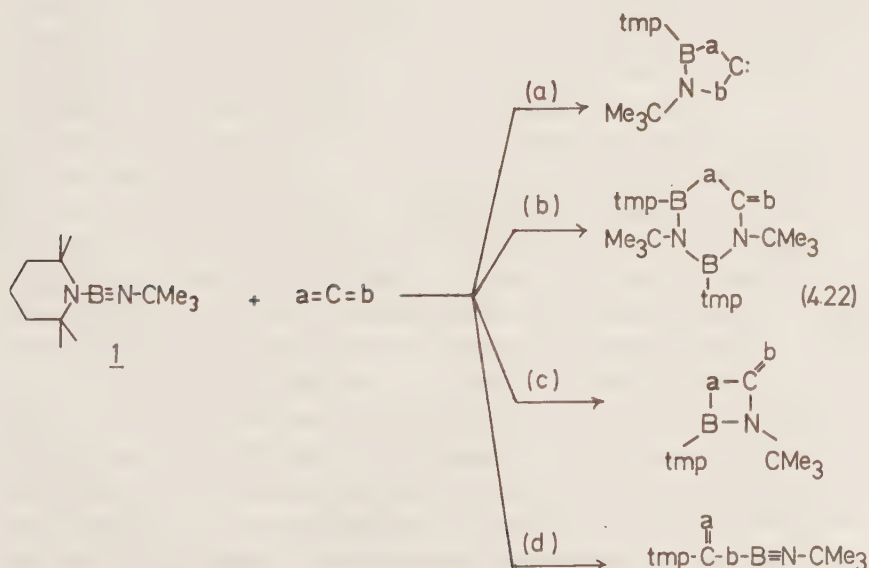
Vers. 4.25 Während bei RT keine Reaktion mit 1 erfolgte, setzte beim Erwärmen auf 70 °C eine träge Umsetzung ein, die zu einem braunen, öligen Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 30.2$ führte. Aus dem nicht einheitlichen Reaktionsgemisch (^1H -, ^{13}C -NMR) konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.

4.11 Umsetzung des Amino-imino-borans 1 mit Heteroallenen

Heteroallene der allgemeinen Formel $a=C=b$ ($a, b = NR, O, S, Se$) zeichnen sich durch den ausgeprägt elektrophilen Charakter des zentralen C-Atoms aus, während die Reste a und b aufgrund ihrer Elektronegativität nucleophile Reaktionszentren darstellen.

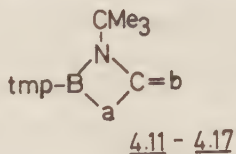
Mit der Ausnahme von CS_2 und Carbodiimiden reagieren sie nicht mit Alkinen ¹³³). Ersteres liefert mit elektronenarmen oder infolge Ringspannung aktivierten Alkinen bei erhöhter Temperatur im Zuge einer 1,3-dipolaren Cycloaddition analog Gl. (4.22a) 1,3-Dithiolium-2-carben-Intermediate ¹³⁴). Carbodiimide können analog (4.22b) 2:1-Addukte bilden ¹³⁵).

Bei einer Reaktion des Amino-iminoborans 1 mit Heteroallenen ist aber nicht nur ein Angriff an der BN-Dreifachbindung zu erwarten (Gl. 4.22a - c), sondern auch an die Möglichkeit einer Insertion in die BN-Einfachbindung zu denken (4.22d). Derartige Einschleibungsreaktionen sind für CO_2 wohldokumentiert ¹³⁶):



4.11.1 Darstellung der Cycloaddukte 4.11 - 4.17 ¹³⁷⁾

Die untersuchten Heteroallene liefern nach Gl. (4.22c) die $[2+2]$ -Cycloaddukte 4.11 - 4.17:



a	NC ₆ H ₁₁	NMe	O	NCMe ₃	O	O	S	O	S	Se
b	NC ₆ H ₁₁	O	NMe	O	NCMe ₃	O	O	S	S	Se
	<u>4.11</u>	<u>4.12</u>	<u>4.50</u>	<u>4.13</u>	<u>4.51</u>	<u>4.14</u>	<u>4.15</u>	<u>4.49</u>	<u>4.16</u>	<u>4.17</u>

Deren spektroskopische Daten finden sich in den Tabellen 4.4 und 4.5.

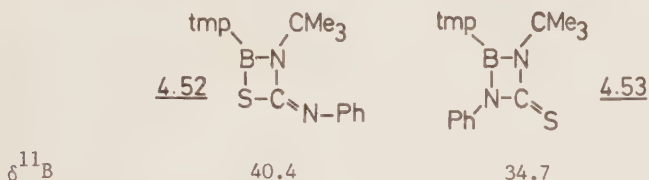
Vers. 4.30, 4.31 Kohlendioxid und Carbonylsulfid werden vom Iminoboran 1 bereitwillig aufgenommen. Selbst bei Dichalkogenid-Überschuß erfolgen die Umsetzungen nur im Molverhältnis 1:1. COS reagiert dabei nicht zum Oxazaboretidinthion 4.49, sondern zum isomeren Thiazaboretidin 4.15. Die Regiospezifität dieser Reaktion ruft auf den ersten Blick Verwunderung hervor, wenn man die thermodynamisch begünstigte BO-Bindung berücksichtigt. Offenbar ist aber die Energiedifferenz zwischen C=O- und C=S-Bindung größer als zwischen einer B-O- und einer B-S-Bindung. Da eine Umlagerung von 4.15 in 4.49 nicht beobachtet wird, ist 4.15 allem Anschein nach kein kinetisch kontrolliertes Reaktionsprodukt.

Vers. 4.32 Während die Addition von CS₂ an 1 zum gelben 4.16 erhöhte Temperaturen

Vers. 4.33 erfordert, verläuft die Reaktion mit CSe₂ zum rubinroten 4.17 wieder rasch. Die Reaktionsabstufung CO₂ > CSe₂ > CS₂ der Cycloaddition ist ein Abbild sterischer und elektronischer Effekte.

Vers. 4.28, 4.29 Die untersuchten Isocyanate reagieren ebenfalls nach (4.22c) rasch und quantitativ zu den farblosen Cycloaddukten 4.12 und 4.13. In Analogie zur Regiospezifität der COS-Addition bilden sich keine Oxazaboretidine 4.50, 4.51, sondern Thiazaboretidinone, da die C=O- gegenüber der C=N-Doppelbindung thermodynamisch begünstigt ist. Gut verträglich mit dieser Betrachtungsweise ist die Beobachtung, daß mit Vers. 4.34 Phenylisothiocyanat kein einheitliches Produkt gebildet wird. Vielmehr entstehen weitgehend unabhängig von der Reaktionstemperatur zwei Addukte im Verhältnis 7:3. Obwohl keines dieser Produkte in reiner Form isoliert werden konnte, kann mit der gebotenen Vorsicht angenom-

men werden, daß hauptsächlich das Thiazaboretidin 4.52 neben wenig Diazaboretidinthion 4.53 entsteht. Bei thermischer Belastung des Reaktionsgemisches entsteht als Hinweis auf die Anwesenheit von 4.52 u. a. Dithiadiboretan 7.2 (Kap. 7.2).



Vers. 3.5 Trimethylsilylisothiocyanat reagiert mit 1 nicht unter Cycloaddition, sondern unter Insertion des Iminoborans 1 in die SiN-Bindung zum Bis(amino)isothiocyanatoboran 3.5 (Kap. 3.2).

Vers. 4.27 Dicyclohexylcarbodiimid geht die Cycloadditionsreaktion zum farblosen 4.11 erst nach zweistündigem Erwärmen der Toluol-Reaktionslösung auf 100 °C ein.

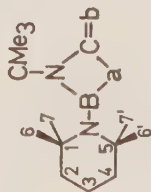
Vers. 4.35 Schließlich konnte mit Hexaphenylcarbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ weder bei RT noch 80 °C ein Umsetzungsprodukt mit 1 erhalten werden. Für das Ausbleiben einer Reaktion sind vermutlich in erster Linie sterische Gründe ausschlaggebend.

4.11.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Cycloaddukte 4.11 - 4.17

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Boretidine 4.11 - 4.17 erlauben Rückschlüsse auf ihre Konstitution und Konformation. So läßt sich etwa die Frage nach der freien Drehbarkeit des sterisch anspruchsvollen tmp-Restes um die BN-Bindung in Abhängigkeit von der Größe des durch die Cycloaddition neu hinzugekommenen Substituenten beantworten. Für $a = \text{O}$ und NMe beobachtet man bei RT im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal für die tmp-Methylgruppen; man kann also von freier Drehbarkeit ausgehen. Die Äquivalenz von C 6/7 im Diazaboretidinon 4.13 ($a = \text{NMe}_3$) ergibt sich dagegen aus Symmetriegründen (übrigens ein starkes Argument für den regiospezifischen Verlauf der Additionsreaktion).

Sehr breite Signale der betrachteten Methylgruppen in der ^1H -Resonanz bei RT, die beim Abkühlen zu schlanken Signalpaaren aufschärfen, weisen

Tabelle 4.4: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Azaboretidine 4.11 - 4.17 (in C_6D_6 ; Verschiebungen in ppm, Halbhöhenbreiten in Hz)



	^{11}B	^1H
	$(\nu_{1/2})$	H 2, 3, 4 CMe ₃ H 6, 7
<u>4.11</u>	32.6	a 1.57 1.34 1.29 b
<u>4.12</u>	34.6	1.6 - 1.0 1.37 1.12 c
<u>4.13</u>	32.7	1.6 - 1.0 1.40 1.26
<u>4.14</u>	27.9	1.6 - 1.0 1.29 1.19
<u>4.15</u>	43.4 ^d	1.5 - 1.0 1.30 1.13
<u>4.16</u>	44.8	1.5 - 1.0 1.50 1.13
<u>4.17</u>	44.2	1.5 - 1.0 1.61 1.17 1.14

a: durch Cyclohexylrest verdeckt; b: Cyclohexyl: δ α -N : H α' : 3.77/3.27; H β / γ / δ : 1.8 - 1.0; c: N-Me: 2.50; d: in Hexan

Tabelle 4.5: ^{13}C -NMR-Daten der Azaboretidine 4.11 – 4.17 (wenn nicht anders angegeben, in C_6D_6 ; Verschiebungen in ppm; * bedeutet, daß die relative Zuordnung nicht gesichert ist)



C=a	C 1, 5	CMe ₃	C 2, 4	C 6, 6"	C 7, 7"	C 9	C 3
<u>4.11</u>	51.29	51.12 ^a	39.32	32.72	30.77	30.16	18.77 b
<u>4.12</u>	51.56	50.85	39.64	31.68 breit		30.20	18.23 c
<u>4.13</u>	51.4 [*]	50.6 [*]	38.4	30.8		30.4	18.5 d
<u>4.14</u>	52.95	51.56	35.84	31.48		30.06	15.44
<u>4.15</u>	52.50	56.45	38.98	33.9 ^d	26.6 ^d	29.07	18.09
<u>4.16</u>	53.22	59.14	38.91	33.3	27.8	28.95	18.15
<u>4.17</u>	53.13	62.30	38.53	32.96	27.14	29.02	17.74

a: Zuordnung in bezug auf Cyclohexyl-C- α nicht gesichert; b: δ : 55.65/53.55;

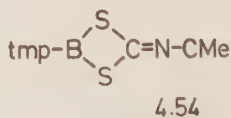
β/β' : 35.84/34.90; γ/γ' : 26.60/25.17; δ/δ' : 26.49/26.19; c: N-CH₃: 25.47; d: in CDCl_3 , -15 °C.

im Falle der Thiazaboretidinone 4.15 und 4.16 auf Koaleszenzphänomene nahe RT hin. Für das Selenaboretidin 4.17 findet man schließlich bereits bei RT zwei scharfe Resonanzen, also behinderte Drehbarkeit. Durch temperaturabhängige Aufnahme der ^{13}C - (für 4.12) bzw ^1H -NMR-Spektren (für 4.15 und 4.16) konnten die Aktivierungsenthalpien der Rotation um die exocyclische BN-Bindung näherungsweise bestimmt werden (Theorie siehe Kap. 3.2). Erwartungsgemäß liegen die für die Schwefelverbindungen erhaltenen Werte (4.15: 64.7; 4.16: 61.2 ± 3 kJ/mol) um etwa 20 kJ/mol über der Rotationsbarriere des Diazaboretidinons (4.12: 44.7 ± 3 kJ/mol).

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Cycloaddukte liegen etwa 2 - 10 ppm bei tieferem Feld als die sterisch unbelasteter Borane gleicher unmittelbarer chemischer Umgebung ($\text{B}(\text{NMe}_2)_3$: 27.3; $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BOMe}$: 25.1; $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BSMe}$: 34.6 ppm ²⁹⁾). Da die Abschirmung des Boratoms entscheidend durch π -Rückbindungsanteile der exocyclischen BN-Bindung mitbestimmt wird, ist der Abschirmungsverlust der Boretidine in erster Näherung vom Verdrillungsgrad des tmp-Substituenten abhängig. Die Borkerne der Schwefel- und Selenaboretidine haben deshalb den größten, das Oxazaboretidin den geringsten sterisch bedingten Abschirmungsverlust zu beklagen.

4.11.3 Röntgenstrukturanalyse des 1,3,2-Thiazaboretidin-4-thions, 4.16

Zur Sicherung der Stellung des tmp-Substituenten relativ zur Vierringebene sowie zum Ausschluß des mit den spektroskopischen Daten ebenfalls zu vereinbarenden Strukturisomeren 4.54 wurde vom Cycloaddukt 4.16 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt ¹³⁷⁾.



4.16 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Zwischen den Molekülen wirken van-der-Waals-Kräfte, intermolekulare B $\cdots$ S- oder C $\cdots$ S-Kontakte erkennt man nicht. Abb. 4.12 zeigt einen ORTEP-Plot, in der Tabelle 4.6 befindet sich eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln.

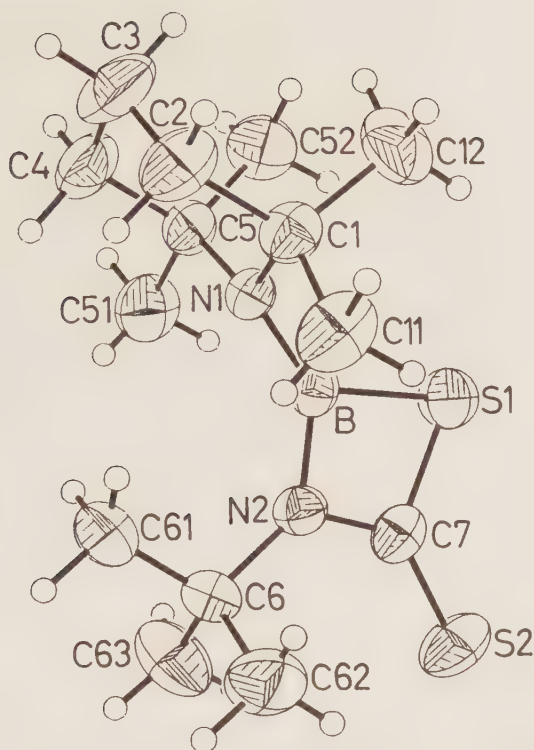


Abb. 4.12: ORTEP-Plot von 4.16

Das zentrale BNCS-Vierringsystem ist planar und besitzt wegen der vier verschiedenen Ringmitglieder eine trapezoide Form. Der Bindungswinkel am Ring-Schwefel ist mit 71.3° überraschend klein. Alle übrigen Ringatome, obwohl planar von je drei Nachbaratomen umgeben, weisen Ringinnenwinkel von $> 90^\circ$ auf. Am wenigsten gibt der Ringkohlenstoff der Ringspannung nach, denn der $S1-C7-N2$ -Bindungswinkel übertrifft mit 99.2° den des Bors (91.7°) und Stickstoffs (97.7°) deutlich. Auf die Ringspannung gehen wohl auch die vergleichsweise langen Abstände zwischen den Ringatomen zurück: zwischen zweifach koordiniertem Schwefel und dreifach koordiniertem Bor ist der in 4.16 gefundene BS-Abstand ($1.894 \text{ \AA}$) der bisher größte. Die Ring-BN-Bindung ist mit $1.452 \text{ \AA}$ deutlich länger als der exocyclische BN-Abstand, obwohl wegen

der starken Verdrillung des C₂N-Teils der tmp-Gruppe gegen die BNCS-Ringebene (72 °) nur geringe BN- π -Bindungsanteile enthalten sein sollten. Analoge Verhältnisse gelten für die tmp-substituierten Diazaboretidine ¹³⁾, Azaboretidine (Kap. 4.2.3) sowie Azadiboretidine (Kap. 4.6.2). Einen Hinweis auf fehlende BN- π -Wechselwirkungen mit der exocyclischen tmp-Gruppe gibt die Summe der Bindungswinkel an seinem N-Atom: sie beträgt 354.4 ° und weicht damit von einem ideal sp²-hybridisierten N-Atom ab.

Die exocyclische CS-Bindung weist Doppelbindungscharakter auf. Sie ist mit 1.623 Å deutlich kürzer als in Thioharnstoffen (1.71 Å ¹³⁸⁾, aber länger als in CS₂ (1.556 Å ¹³⁹⁾. Sie ist jedoch praktisch gleich lang wie im 4-Methyl-1,2-dithia-4-cyclopenten-3-thion (1.627 Å ¹⁴⁰⁾. Die hohe CS-Bindungsordnung macht die längere CN-Bindung verständlich. Als charakteristisches Strukturmerkmal des Thiazaboretidins 4.16 bleibt die bereits erwähnte Ringspannung festzuhalten. Diese erklärt seine Neigung zum thermischen und photochemischen Zerfall. In Kap. 7.2 werden die Zerfallsreaktionen der Boretidine 4.14 - 4.15 näher untersucht.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) in 4.16; die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb 4.12

Bindungslängen

S2 - C7	1.623(2)	S1 - B	1.894(3)	S1 - C7	1.777(3)
N1 - B	1.413(3)	N2 - C7	1.391(3)	N2 - B	1.452(3)

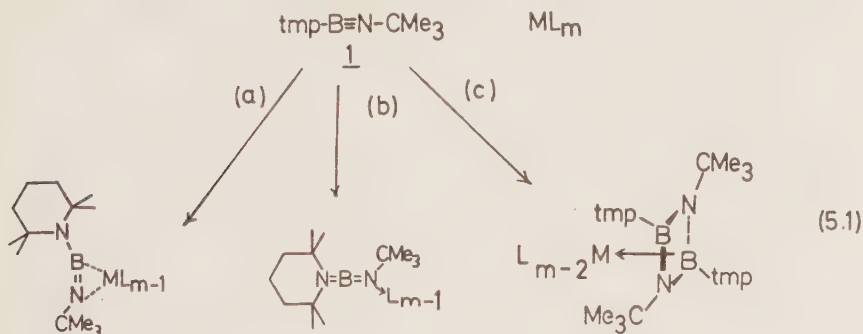
Bindungswinkel

C7-S1-B	71.3(1)	C7-N2-B	97.7(2)	S1-C7-N2	99.2(1)
S1-B-N2	91.9(1)	C1-N1-B	117.9(2)	C1-N1-C5	119.2(2)
C5-N1-B	117.3(2)				

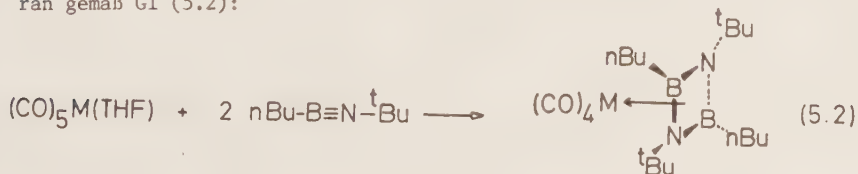
5. Umsetzung von (tert.-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, 1, mit Metallcarbonylen

5.1 Einleitung

Das Amino-imino-boran 1 hat als Ligand in Molekülverbindungen der Übergangsmetalle drei denkbare Koordinationsmöglichkeiten (5.1): es kann (a) mit seiner Dreifachbindung als π -Ligand dienen, (b) über den Iminostickstoff σ -Donorfunktion ausüben (wie bereits an einigen Beispielen in Kap. 3.4 belegt) oder (c) nach Dimerisation zum 1,3,2,4-Diazadiboretidin 2 als 4π -Elektronendonator fungieren.



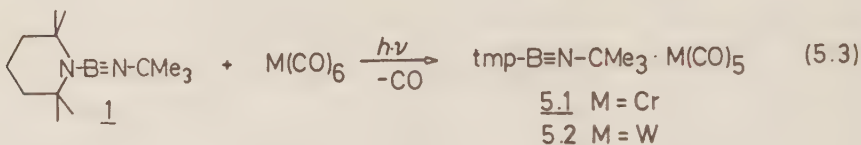
Die zuletzt genannte Möglichkeit realisierten P. Paetzold et al. 141) bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$, mit einem Iminoboran gemäß Gl (5.2):



Um die Reaktivität von 1 mit jener von $n\text{BuB}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ vergleichen zu können, wurde 1 in seinem Verhalten gegenüber einigen Metallcarbonylen untersucht.

5.2 Umsetzung mit Chrom- und Wolframhexacarbonyl

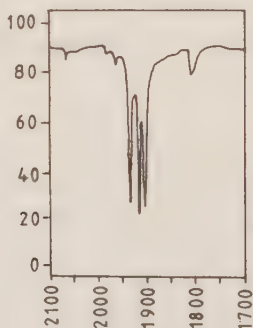
- Vers. 5.1, 5.2 Lösungen von 1 färben sich beim Bestrahlen in Gegenwart von Chrom- oder Wolframhexacarbonyl gelborange. Gleichzeitig entweicht Kohlenmonoxid. Den Massenspektren und kryoskopischen Molmassenbestimmungen zufolge bilden sich nach (5.3) 1:1-Addukte. Eine Dimerisierung von 1, das dann in Analogie zu (5.2) als Tetracarbonylkomplex abgefangen werden könnte, findet im Falle von 1 nicht statt. Auch wenn das
- Vers. 5.3 Dimere 2 in $M(CO)_6$ -Lösungen bestrahlt wird, bleibt eine Reaktion nach (5.2) aus.



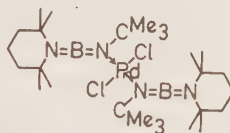
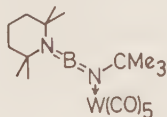
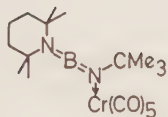
Die spektroskopischen Daten der Addukte 5.1 und 5.2 machen, insbesondere im Vergleich mit denen des Lewis-Säure-Base-Addukts 3.19 (Kap. 3.4), eine Bindung an das Metallatom über den Iminostickstoff (Reaktionsweg 5.1b) wahrscheinlich.

Im Lösungs-IR-Spektrum der Wolframverbindung erkennt man trotz der äußerst intensiven Carbonylschwingungsbanden eine Resonanz bei 1807 cm^{-1} , die von der antisymmetrischen Streckschwingung eines BN_2 -Heteroallengerüsts, aber auch von einer durch π -Komplexbildung geschwächten BN-Dreifachbindung herrühren könnte (Abb 5.1).

Abb. 5.1: IR-Spektrum von 5.2
(in Hexan, Ausschnitt)



Die Borkerne erweisen sich im NMR-Experiment als gut abgeschirmt; die beträchtliche Halbhöhenbreite der ^{11}B -NMR-Signale belegen das Vorliegen eines Heteroallensystems, dessen zentrales B-Atom sich bekanntermaßen durch eine schnelle Quadrupolrelaxation auszeichnet¹³⁾. Aufgrund der langen und somit schwachen NM-Bindung (siehe S.101) wird dem Iminostickstoff nur wenig Elektronendichte entzogen, so daß die dem metallkoordinierten N-Atom benachbarten Kohlenstoffatome bei verhältnismäßig hohem Feld absorbieren (bei isostrukturellen Bis(amino)bor(1+) - Kationen liegen diese zwischen $\delta^{11}\text{B} = 58 - 62$ ppm¹³⁾).



	<u>5.1</u>	<u>5.2</u>	<u>3.19</u>
$\delta^{11}\text{B}$ ($h_{1/2}$)	23.8 (540)	26.3 (625)	25.2 (750)
$\nu_{\text{asN=B=N}}$	/ *	<u>1807/1874(?)</u>	<u>1824/1883</u>
C 8	53.42	54.73	54.32
C 1/5	54.03	54.06	54.42

* : von $\nu_{\text{C=O}}$ verdeckt.

5.3 Röntgenstrukturanalyse von tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-pentacarbonylchrom(0), 5.1

Zur Sicherung der Koordinationsart des Iminoborans 1 am $M(CO)_5$ -Fragment wurde von der Chromverbindung 5.1 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

5.1 kristallisiert aus Hexan in gelben, monoklinen Nadeln, Raumgruppe $P 2_1/n$, mit vier Molekülen in der Elementarzelle. In Abb. 5.2 ist das Molekül im ORTEP-Plot dargestellt; die Tabelle 5.1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Die Strukturdaten belegen eindeutig die aus den spektroskopischen Daten gefolgerte N- σ -Koordination des Iminoborans 1 an das Chromatom und damit eine strukturelle Verwandtschaft zum Lewis-Säure-Base-Addukt 3.19 sowie zu Bis(amino)bor(1+)-Kationen ⁹⁴⁾.

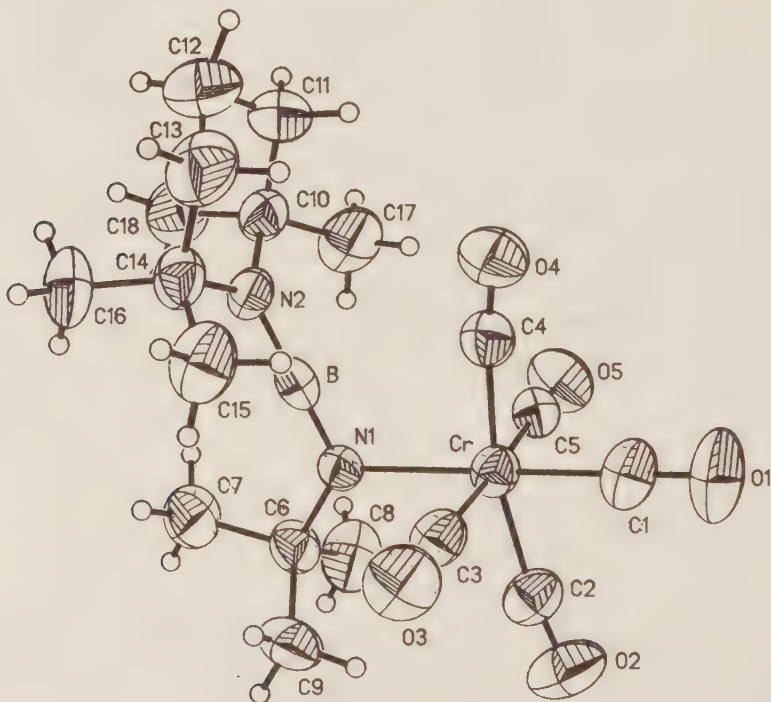


Abb. 5.1: ORTEP-Plot von 5.1

Das Chromatom ist leicht verzerrt oktaedrisch von fünf C- und einem N-Atom umgeben. Die C-Cr-C-Winkel der C₄Cr-Ebene weichen nur um maximal 1.6 ° vom idealen 90 °-Winkel ab. Während die vier "äquatorialen" C-Cr-Bindungen dieser Ebene mit gemittelten 1.90 Å etwa gleich lang sind wie in Cr(CO)₆ (1.915(1) Å ¹⁴²), ist die zum Iminoboran transständige CrCl-Bindung auf 1.82 Å verkürzt. Die Bindungsverkürzung und damit -verstärkung läßt sich damit erklären, daß N ein besserer σ-Donor, aber ein schlechterer π-Akzeptor ist ¹⁴³). Der Abstand Cl-O1 ist deshalb etwas größer als der der restlichen Carbonyle; der Mittelwert von 1.145 Å entspricht aber dem in Cr(CO)₆ gefundenen Dreifachbindungsabstand (1.140 Å ¹⁴²). Der N=B=N-Teil des Iminoboran-Fragments besitzt mit 179.5 ° praktisch eine lineare Geometrie; das B-Atom ist also sp-hybridisiert. Winkelsummen von 360 und 359.5 ° charakterisieren perfekte sp²-Hybridisierung der Stickstoffatome N 1 bzw. N 2. Die NB-Abstände sind erwartungsgemäß signifikant verschieden (N1-B: 1.295; N2-B: 1.368 Å), weisen aber beide mindestens Doppelbindungscharakter auf. Der besonders kurze N1-B-Abstand ¹⁴⁴) wird durch die mit 2.221 Å lange CrN-Bindung verständlich (zum Vergleich: 2.08 Å für Cr-N(sp²) in μ-Diimin-bis(pentacarbonylchrom ¹⁴⁵)). Die Interplanarwinkel der durch CrN1C6 und ClO1N2C14 gebildeten Ebenen beträgt ca. 90 ° und erfüllt damit fast die für eine Allenstruktur zu erwartende Orthogonalität.

Tab. 5.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in 5.1 (in Å, resp. Grad). Die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb. 5.1.

Bindungslängen

Cr - C1	1.822(4)	Cr - C(2)	1.889(5)	Cr - C5	1.911(4)
N1 - B	1.295(6)	N2 - B	1.368(6)	Cl - O1	1.160(5)
C2 - O2	1.149(6)	C5 - O5	1.131(4)	Cr - N1	2.221(2)

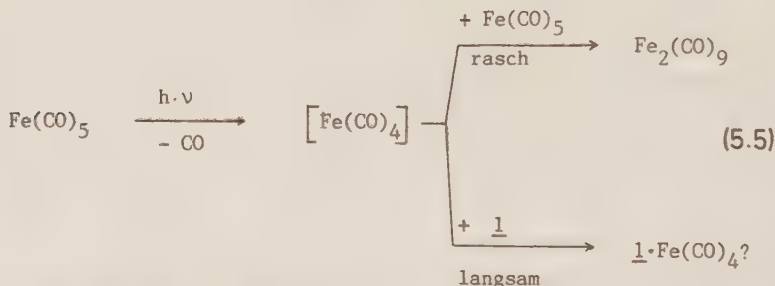
Bindungswinkel

N1-B-N2	179.5(2)	N1-Cr-C1	179.5(1)	N1-Cr-C2	97.3(1)
N1-Cr-C3	86.5(1)	C5-Cr-C1	91.9(2)	B-N1-Cr	109.8(1)
C2-Cr-C5	88.4(2)	C5-Cr-C4	90.8(2)	C4-Cr-C3	91.0(2)
C3-Cr-C2	90.9(2)				

5.4 Umsetzungen mit anderen Metallcarbonylen

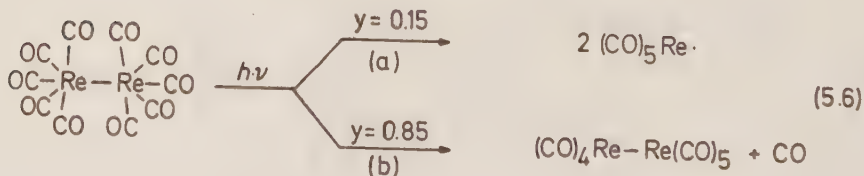
Die photochemische Komplexbildung nach (5.1) ließ sich auf Carbonylverbindungen der 7. und 8. Nebengruppe nicht übertragen.

Vers. 5.4 Mit Eisenpentacarbonyl bildete sich zwar langsam ein Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 19.5$, jedoch verlief die photochemische Bildung von unlöslichem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wesentlich schneller:



Vers. 5.5 Bei der Bestrahlung von Dirheniumdekacarbonyl-Lösungen tritt eine intensive Rotfärbung ein, ohne daß das Iminoboran angegriffen wird.

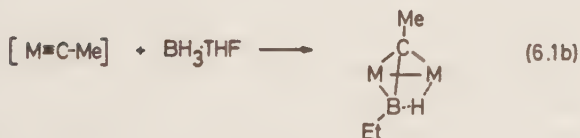
Nach Laser-Blitzlichtphotolyse-Experimenten¹⁴⁶⁾ konkurrieren im Falle des Rheniumcarbonyls zwei photochemische Reaktionen miteinander: ein CO-dissoziativer (5.6.a) und ein radikalischer Weg (5.6.b) unter Spaltung der ReRe-Bindung. Keines der Photolyseprodukte setzt sich aber mit 1 um.



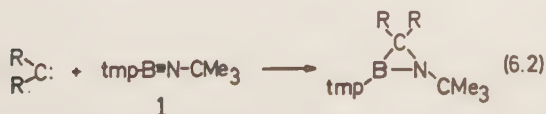
6. Umsetzung von (tert -Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, 1, mit Carbenen und Carbenanaloga

6.1 Einleitung

Die Reaktivität von Borverbindungen gegenüber Carbenen und deren schweren Elementhomologa, Silylenen und Germylenen, sowie Carbenkomplexen, wurde bisher nur spärlich untersucht. Bekannt ist lediglich, daß Carbene in BH-Bindungen insertieren können. So fanden M. Jones et al. ¹⁴⁷⁾, daß das nucleophile Carboxy-ethylcarben $:C(H)COOEt$ in die BH-Bindungen von o-Carboranen insertiert. D. Männig konnte Methylen mit guter Ausbeute in die BH-Bindung von 1,3,2-Benzodioxaborolan einschieben (6.1.a) ⁴⁸⁾. Schließlich ist auch die Hydroborierung eines Carbin-Komplexes mit 9-BBN und BH_3/THF bekannt (6.1.b/c) ¹⁴⁸⁾.

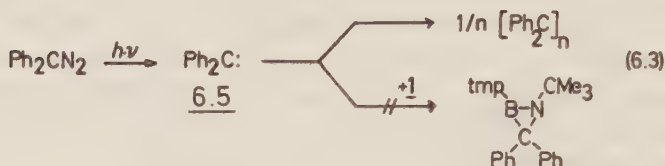


In Analogie zur Kohlenstoffchemie eröffnet der ungesättigte Charakter des Aminoiminoborans 1 die Möglichkeit zur [2+1]-Cycloaddition; damit würden z. B. BNC-Dreiringsysteme oder Folgeprodukte zugänglich:



6.2 Umsetzungen mit Diazoalkanen und Carbenen

Vers. 6.1 Das Iminoboran 1 reagiert thermisch nicht mit Diphenyldiazomethan. Bestrahlt man die Diazoverbindung in reiner 1-Lösung, so bildet sich das Diphenylcarben 6.5, das aber nicht mit 1 reagiert, sondern polymerisiert:



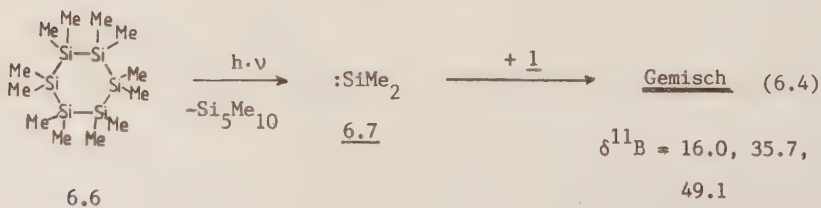
Das Ausbleiben der $:\text{CPh}_2$ -Cycloaddition mit 1 könnte sterische Gründe haben. Dies scheint aber nicht zuzutreffen, denn der Grundkörper,

Vers. 6.2 Diazomethan, wird durch 1 lediglich katalytisch oberhalb -32°C zer-
setzt. Das freigesetzte Methylen reagiert nicht mit 1, sondern bildet quantitativ unlösliches Polymethylen. Die katalytische Zer-
setzung von Diazomethan durch Borverbindungen, insbesondere Borsäure-
ester, ist bekannt ¹⁴⁹⁾.

Die BC-Doppelbindung im Methylenboran 4.35 cycloaddiert sich dagegen
glatt an Diazoverbindungen. Mit Diazofluoren erhält man ein 1,2,3-
Diazaborolidin, das photochemisch zum Boriran-Dreiring kontrahiert
werden kann ⁸⁶⁾.

6.3 Umsetzung mit Dimethylsilylen

Vers. 6.3 Nach M. Kumada ¹⁵⁹⁾ eignet sich Dodekamethylcyclohexasilan 6.6
zur photochemischen Erzeugung von Dimethylsilylen 6.7 ¹⁵¹⁾. Dieses
könnte mit 1 zum Silaboriran 6.8 abgefangen werden.



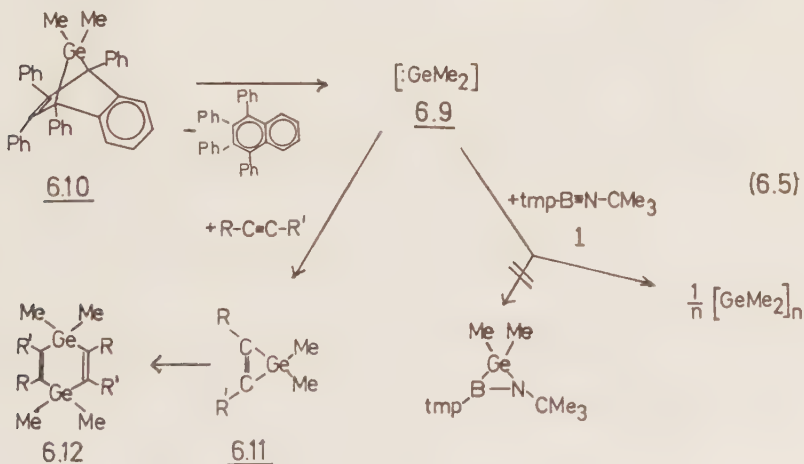
Tatsächlich erfolgt auch Reaktion, jedoch entstehen dabei offenbar mehrere borhaltige Spezies. Das Hauptprodukt mit $\delta^{11}\text{B} = 16.0$ konnte vor allem wegen der schwierigen Abtrennung der verschiedenen nach (6.4) gebildeten Cyclosilane nur angereichert werden.

Der Einsatz einer anderen Silylenquelle erscheint sinnvoll.

6.4 Umsetzung mit Dimethylgermylen

Die Chemie der Bis(organo)germanium(II)-Verbindungen, der Germylene (Germandiyle), befindet sich noch in den Anfängen ¹⁵²). Als hervorragende photochemische und thermische Quelle für Diorganogermylene eignen sich insbesondere die von Neumann und Schriewer erstmalig dargestellten 7-Germanorbornadiene, z. B. 6.10 ¹⁵³). 6.10 reagiert mit vorzugsweise elektronenarmen Alkinen in mäßiger Ausbeute zu Germyrenen 6.11 ¹⁵⁴) und deren thermischen Folgeprodukten, den 1,4-Digermacyclohexa-2,5-dienen 6.12 ¹⁵³).

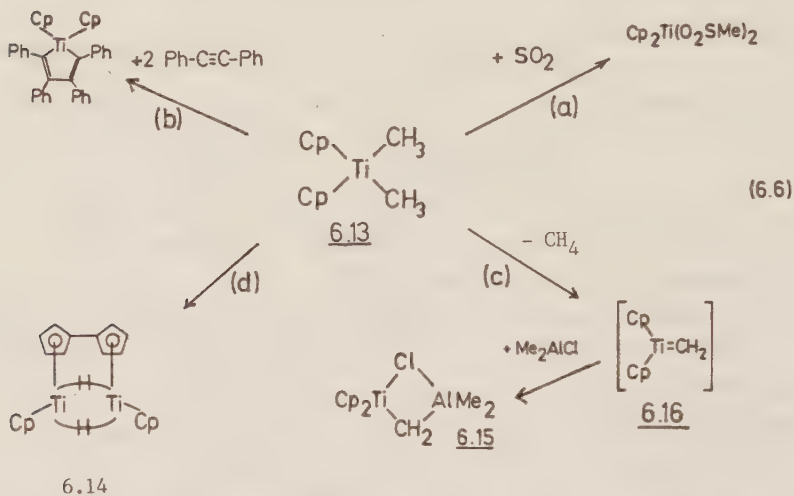
Vers. 6.4 Mit 1 erfolgt weder bei photochemischer noch thermischer Reaktionsführung die GeNB-Dreiringbildung; erzeugt Me_2Ge : bildet lediglich Polygerman ¹⁵⁵):



6.5 Umsetzung mit Dimethyltitanocen

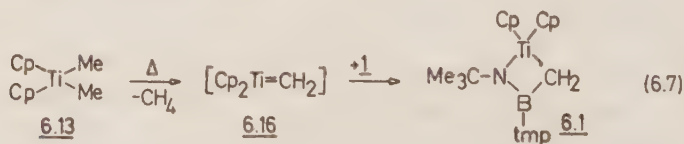
Titanverbindungen besitzen für die Alkenpolymerisation als Bestandteile von Ziegler-Natta-Katalysatorensystemen technische Bedeutung ¹⁵⁶). Als eigentlich wirksame Prinzipien wurden in letzter Zeit Metallacyclobutan-Intermediate postuliert ¹⁵⁷).

Dimethyltitanocen 6.13 unterliegt sowohl Insertionsreaktionen in die TiMe-Bindung ¹⁵⁸, Gl. (6.7a), als auch der photochemischen Methylgruppenverdrängung, z. B. durch Tolan ¹⁵⁹) (6.7.b). Die thermische Zersetzung in Festsubstanz ¹⁶⁰ oder im Inertlösungsmittel ¹⁶¹) liefert unter Methanentwicklung das grüne Fulvalen-Dimere 6.14.

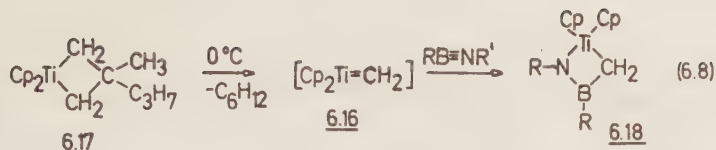


Als Zwischenprodukt der thermischen Zersetzung von 6.13 wird von einigen Autoren ^{161, 162}) der Alkylidenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$, 6.16, angenommen. Dieser kann nach (6.7.c) als "Tebbe-Reagenz" 6.15 stabilisiert werden ¹⁶³). Abfangreaktionen des Methyliden-Intermediats 6.16 durch "echte" Cycloadditionen mit π -Bindungssystemen sind noch nicht beschrieben worden.

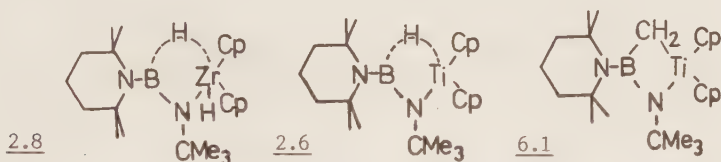
Vers. 6.5 Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von 1 und Cp_2TiMe_2 , 6.13, in Toluol-Lösung bei 80 °C bildet sich in fast quantitativer Ausbeute der tiefblaue Vierring-Heterocyclus 6.1:



Etwa zur gleichen Zeit beschrieben auch Paetzold u. Mitarb. ¹⁶⁴) die Synthese von Titanaboretidinen, die sie nach Gl. (6.8) erhielten, aber nur unvollständig charakterisierten:



Auffälligstes Merkmal des Titanaboretidins 6.1 ist die durch $\delta^{11}\text{B} = 22.1$ angezeigte gute elektronische Absättigung des Boratoms, die nur mit einer 1,3-Ti-B-Wechselwirkung (und damit engen Verwandtschaft zu den Titan- bzw. Zirkonium- μ -hydridoboretidinen 2.6 und 2.8) erklärbar ist:



$\delta^{11}\text{B}$

21.5

27.3

22.1

Auf die 1,3-Wechselwirkung kann auch die enorme Entschirmung der Ring-Methylen-Atome in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zurückgeführt werden (CH_2 : $\delta^1\text{H} = 4.80$, $\delta^{13}\text{C} = 123.2$; zum Vergleich seien die entsprechenden Werte für 6.17 angegeben: $\delta^1\text{H} = 2.05$, $\delta^{13}\text{C} = 79.6$).

Während Titanacyclobutane wie z. B. 6.17 aufgrund ihrer Ringfaltung in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zwei Signale für ihre Cp-Gruppen zeigen, sind diese in 6.1 und 6.18 im NMR-Experiment bei RT magnetisch äquivalent. Kühlt man aber 6.1-Lösungen (in CDCl_3) auf -74°C ab, wird die Ringinversion so verlangsamt, daß im Protonenresonanzspektrum zwei, allerdings nur sehr schwach separierte Signale bei 6.04 und 6.03 ppm ($\Delta\nu = 0.9\text{ Hz}$) für die zum Vierring exo- und endo-ständigen Cyclopentadienyle registriert werden. Diese Aufspaltung läßt sich im Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum nicht auflösen.

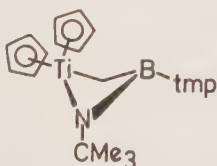
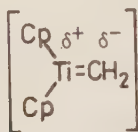


Abb. 6.1: Perspektivische Darstellung von 6.1

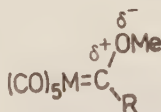
6.6 Umsetzungen mit Fischer-Carbenkomplexen

6.6.1 Einleitung: Reaktionen mit Alkinen

Während Schrock'sche Alkylydenkomplexe, wie z. B. 6.16 ein nucleophiles (ylidisches) Carben-C-Atom besitzen, zeichnet sich das betreffende C-Atom von Fischer'schen Carbenkomplexen wie 6.19 durch elektrophile Eigenschaften aus. Die Chemie der beiden Verbindungsklassen ist deshalb unterschiedlich.

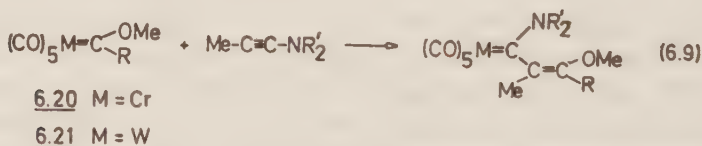


6.16



6.19

Inamine insertieren formal in die Metall-Kohlenstoffbindung. Den ersten Schritt dieser Reaktion bildet nach kinetischen Untersuchungen ¹⁶⁵⁾ ein nucleophiler Angriff am Carben-C:



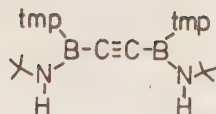
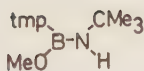
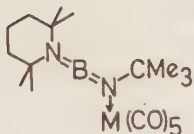
Bei 6.19-katalysierten Olefin-Metathese-Reaktionen nimmt man ein viergliedriges metallacyclisches Intermediat an ¹⁶⁶⁾.

Es war daher zu erwarten, daß das Amino-imino-boran 1 mit seinem Imino-Stickstoff am elektrophilen Carben-C in 6.19 angreifen wird.

6.6.2 Umsetzungen mit 1

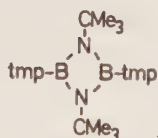
Vers. 6.7,6.9 Beim Rühren einer äquimolaren Mischung von 1 und Pentacarbonyl-(methoxy-methyl)chrom oder -wolfram (6.20, 6.21) verschwindet das ¹¹B-NMR-Signal von 1 in ca. 30 min. Mehr als 40 % der unveränderten Carbenkomplexe können danach zurückgewonnen werden. Die Stoffbilanz spricht für eine 3:1-Stöchiometrie von 1 und 6.20/6.21. Haupt- und Nebenprodukte (nicht optimierte Ausbeuten in Klammern) sind nachstehend aufgeführt:

Hauptprod.:



M = W	<u>5.2</u> (13 %)	(39 %)	(30 %)
M = Cr	<u>5.1</u> (16 %)	<u>6.2</u> (33 %)	<u>6.3</u> (28 %)

Nebenprodukte:

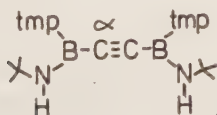


M(CO)₆

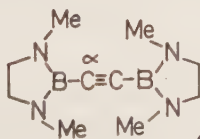
M = W	(7 %)	wenig
M = Cr	nicht bestimmt	wenig

Die Identität von 5.1, 5.2 und 6.2 ergibt sich durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit denen der authentischen Verbindungen (Kapitel 5 bzw. Lit. ¹⁴).

Das Diborylacetylen 6.3 besitzt eine bemerkenswerte thermische Stabilität: es läßt sich bei 140 - 150 °C/10⁻⁴ Torr unzersetzt destillieren. Der Strukturbeweis stützt sich in erster Linie auf ¹³C-NMR- und schwingungsspektroskopische Daten. Das Singulett-¹³C-NMR-Signal der borgebundenen Alkin-Kohlenstoffe liegt bei 118.9 ppm, vergleichbar mit 110.9 ppm in 6.22 ¹⁶⁷);



(6.3)



6.22

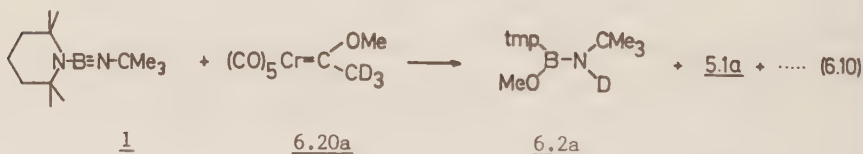
$$\delta^{11}\text{B} = 26.3$$

$$\delta^{13}\text{C}_\alpha = 118.9 \quad 110.9$$

$$\text{Ra } (\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}) = 2125 \text{ cm}^{-1}$$

Aufgrund des symmetrischen Substitutionsmusters der CC-Dreifachbindung in 6.3 ist $\nu_{C\equiv C}$ IR-inaktiv, verrät sich aber erwartungsgemäß im Raman-Spektrum durch eine kräftige Bande bei 2125 cm^{-1} ¹⁶⁸). Den Molekülpeak $m/e = 470$ sucht man im Massenspektrum von 6.3 vergeblich. Dafür tritt ein um zwei Masseneinheiten leichteres Bruchstück ($M - H_2$)⁺ mit 19 % Häufigkeit auf, den Basispeak bildet ($M - H_2 - Me$)⁺, $m/e = 453$.

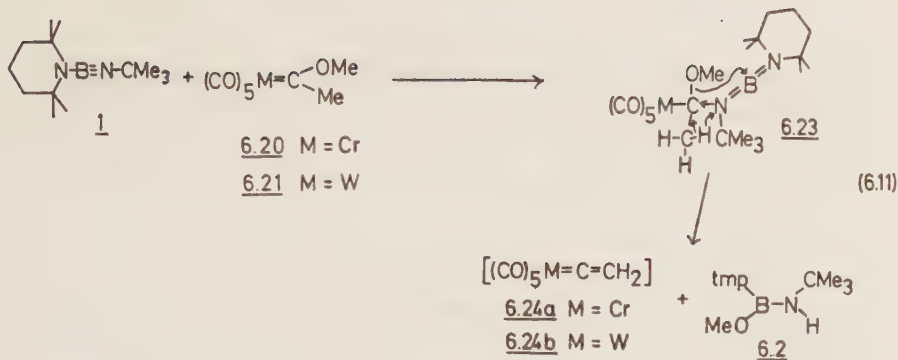
Vers. 6.10 Um Aussagen über den Reaktionsablauf treffen zu können, mußte zunächst die Herkunft des Amino-Protons in 6.2 geklärt werden. Es kann a) der H-aciden ¹⁶⁹) Methylgruppe der Carbenkomplexe, b) dem Lösungsmittel oder c) hydrolytischen Einflüssen entstammen. Die Möglichkeiten b) und c) sind auszuschließen, da bei der Umsetzung von $(CO)_5Cr=C(CD_3)OCH_3$, 6.20a, mit 1 bei gleicher Aufarbeitung ausschließlich N-deutrieres 6.2a entsteht ¹⁷⁰). Somit entstammt das NH-Proton in 6.2 der Carben- CH_3 -Gruppe.



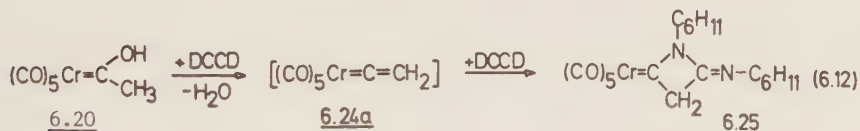
Wie in dieser Arbeit bereits mehrfach gezeigt, besitzt das Amino-iminoboran 1 typisch nucleophile Eigenschaften. Ein nucleophiler Angriff ist noch MO-Rechnungen ¹⁷¹) am Carben-Kohlenstoff der Carben-Komplexe zu erwarten. Beispielfhaft hierfür sind die ylidartigen Komplexe mit 1-Azabicyclo-[2,2,2]-octan ¹⁷²):



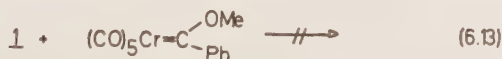
Bei der Umsetzung mit 1 kann man daher ein Primäraddukt 6.23 erwarten, das nach Protonentransfer und Methanolid-Wanderung in 6.2 und den Vinylidenkomplex 6.24 übergehen könnte:



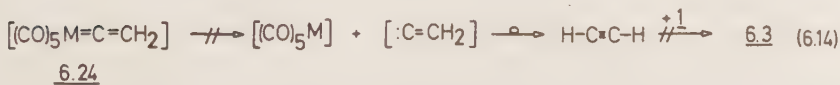
G1. (6.11) entspricht der Wassereliminierung aus Hydroxycarbenkomplexen mittels Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD)¹⁷³⁾ gemäß (6.12). Dabei wird die Bildung des Cycloaddukts 6.25 über ein Intermediat 6.24a formuliert.



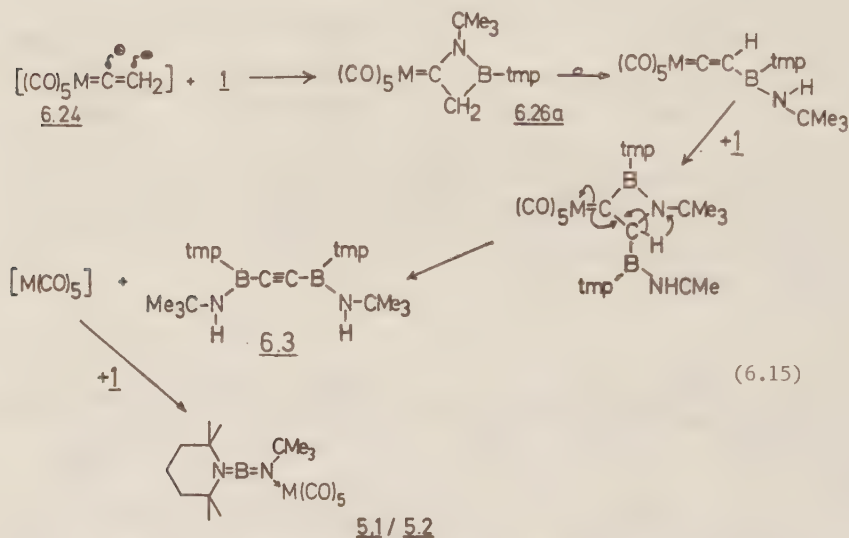
Eine Stütze erfährt der postulierte Mechanismus (6.11) ferner dadurch, daß bei Blockierung der aciden¹⁶⁹⁾ Carben-Methylprotonen in 6.20 Vers. 6.6 durch Phenylsubstitution eine Reaktion mit 1 unterbunden wird:



Über das weitere Schicksal des in (6.11) postulierten 6.24 kann nichts Sicheres ausgesagt werden¹⁷⁴⁾. Freie Carbene, $:\text{C}=\text{CH}_2$, die sich nach (6.14) in Acetylen umlagern könnten, treten wohl kaum auf. Zudem reagiert 1 weder mit Carbenen (Kap. 6.2) noch Acetylen (Kap. 4.3).



Wahrscheinlicher ist, daß das Vinyliden-Intermediat 6.24 als formales Heteroallen mit 1 eine Cycloaddition analog (6.12) eingeht. Gl. (6.15) enthält eine hypothetische Reaktionsfolge, die das Auftreten der Reaktionsprodukte 6.3 und 5.1/5.2 plausibel macht:



Die Abspaltung des Alkynylborans 6.3 hinterließe das ungesättigte $M(CO)_5$ -Fragment, das von 1 rasch zu 5.1/5.2 abgefangen würde.

Summarisch betrachtet, müssen nach diesem Vorschlag pro Carbenkomplex-Äquivalent vier Borimid-Äquivalente für die Bildung von 6.2, 6.3 und 5.1/5.2 verbraucht werden. Bei einer 1:1-Umsetzung dürfte also im Idealfall nicht mehr als 25 % von jedem Produkt erhalten werden. Diese Forderung wird für alle Produkte mit Ausnahme von 6.2 erfüllt, von dem deutlich mehr (39 bzw. 33 %) gebildet wird. Diese Beobachtung ist aber erklärbar, da 6.2 als erstes Glied der Reaktionskette entsteht. Hinzu kommt die Bildung von $M(CO)_6$ und anderer nicht charakterisierter Nebenprodukte: es bleibt nicht genügend 1 übrig, um den Vinylidenkomplex quantitativ abzufangen; es finden deshalb die beobachteten Nebenreaktionen statt.

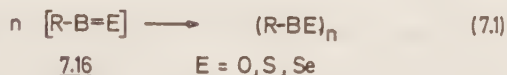
Als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Reaktionsfolge wird die "Methanol-Abstraktion" nach (6.11) angesehen. Wenn diese als erste Reaktion einer Kette schnell abliefе, sollte wesentlich mehr 6.2 anfallen, als nach der Summe der Teilgleichungen zu erwarten ist.

7. Versuche zur Darstellung von $R_2N-B=E$ - Systemen ($E = O, S, Se$)

7.1 Einleitung

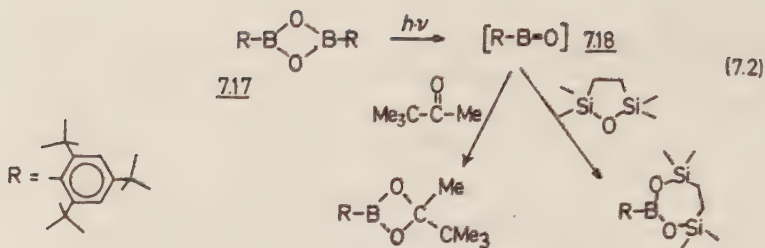
Zur Zeit besteht ein großes Interesse an der Darstellung "nicht-klassischer (pp) π -Mehrfachbindungssysteme bei Elementen höherer Perioden. Solche im Widerspruch zur "Doppelbindungsregel" ⁷⁾ stehenden thermodynamisch metastabilen Substanzen stabilisiert man kinetisch durch sterisch aufwendige Substituenten. Die in der Molekülchemie des Bors bisher dargestellten "echten" ¹⁷⁵⁾ Mehrfachbindungssysteme (BC-Doppel- ⁸⁾ und BN-Dreifachbindungen ¹⁰⁾) verletzen die Doppelbindungsregel nicht.

Ungleich schwieriger erscheint die Synthese von Verbindungen mit Bor-Chalkogen-Doppelbindungen, 7.16, da einerseits die sterische Abschirmung nur borseitig erfolgen kann und andererseits die B=S- und B=Se-Bindung der Doppelbindungsregel widerspricht. Boranaloga von Ketonen oder Thio- (Selen)-ketonen sind deshalb in kondensierter Phase unbekannt ¹⁷⁾.



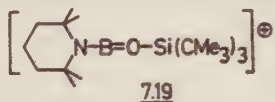
Es sind lediglich Gasphasen- oder Tieftemperatur-Matrix-Untersuchungen an instabilen, durch Hochtemperaturpyrolyse gewonnenen Spezies wie H-B=S ¹⁷⁶⁾, Hal-B=S ¹⁷⁷⁾, Me-B=S ¹⁷⁸⁾ und H-B=O ¹⁷⁹⁾ durchgeführt worden.

Die intermediäre Bildung von monomerem Phenylboranon, Ph-B=O, wird gelegentlich bei der thermischen Zersetzung von Benzolboronsäure formuliert, da beim Erhitzen von $PhB(OH)_2$ mit geeigneten Substraten eine Ph-B=O-Einheit übertragen wird ¹⁸⁰⁾. Die Frage, ob monomeres Ph-B=O auftritt, oder ob nicht ein anderer Mechanismus (z. B. über vierfach koordinierte Zwischenstufen) zu den beobachteten Produkten führt, ist völlig ungeklärt. Den bisher einzigen ernst zu nehmenden Hinweis auf ein Boranon-Intermediat erhielten B. Pachaly und R. West ¹⁸¹⁾. Durch Photolyse des super-Mesityl-substituierten Dioxadiboretans 7.17 gelangten sie in Gegenwart geeigneter Fänger zu Produkten, die mit der intermediären Bildung von 7.18 in Einklang stehen:



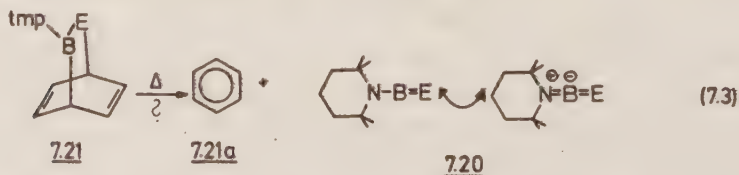
Diese Ergebnisse wurden jedoch in Zweifel gezogen, da die publizierte Synthese des Dioxadiboretans 7.17 nicht reproduziert werden konnte (182).

Die oben erwähnte Schwierigkeit der kinetischen Stabilisierung von B=O-Doppelbindungssystemen wird im zweifach koordinierten Amino-alkoxy-bor(1+)-Kation 7.19 vermieden. IR-spektroskopische Daten sprechen für einen erheblichen BO-Mehrfachbindungsanteil (183).



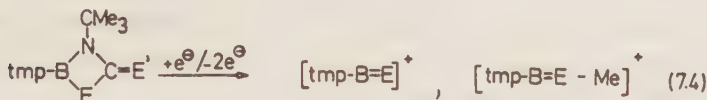
Ausgangspunkt der eigenen Überlegungen zur Synthese beständiger R-B=E-Systeme war zunächst, die kinetische Stabilisierung durch eine elektronische, mithin thermodynamische Komponente, zu ergänzen. Als borseitiger Substituent schien für diesen Zweck eine Aminogruppe, vor allem der sterisch anspruchsvolle Tetramethylpiperidino-Rest, geeignet.

Das als Vorstufe für 7.20 geeignete Bicyclo-bor-chalkogen-octadien 7.21, dessen Zerfall nach Gl. (7.3) durch Aromatisierung des Organo-fragments zu 7.21a begünstigt wird, erschien experimentell angesichts der zur Verfügung stehenden Zeit zu aufwendig.



tmp-B=E sollte aber auch durch Pyrolyse kleiner, gespannter Bor-Element-Heterocyclen zugänglich sein. Dazu geeignet scheinen die Imino-

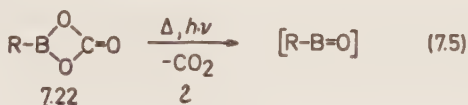
boran-Addukte 4.14 - 4.17 (Kap. 4.11), deren massenspektroskopisch bevorzugte Zerfallsroute zu tmpB=E-Kationen führt:



4.14 - 4.17

Deshalb wurde das thermische Verhalten der Vierringsysteme 4.14 - 4.17 im inerten Lösungsmittel und in Gegenwart von Abfangreagenzien untersucht.

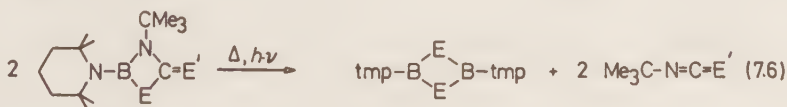
Ein Nachteil der tmp-B=E-Erzeugung nach (7.4) besteht in der gleichzeitigen Bildung der reaktiven ^tBu-N=C=E-Heteroallene. Aus diesem Grunde wurde versucht, ein 1,3,2-Dioxaboretanon, 7.22, darzustellen; dessen Thermolyseprodukt CO₂ wäre leicht aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.



7.2.1 Zersetzung der Chalkogenboretidine 4.14 - 4.17

Vers.
7.1- 7.3

Die Boretidine 4.14 - 4.17 zerfallen thermisch und photolytisch gemäß Gl. (7.6) in 1,3,2,4-Dichalkogendiboretane und tert.-Butyl-chalkogen-isocyanate:



E	O		S		S		Se
E'	O		O		S		Se
	<u>4.14</u>		<u>4.15</u>		<u>4.16</u>		<u>4.17</u>

E	O		S		Se
		<u>7.1</u>	<u>7.2</u>		<u>7.3</u>

Die thermische Stabilität der Edukte sinkt in der Reihe 4.16 (110 °C) > 4.15 (70 °C) > 4.17 (40 °C). Neben 7.1 entsteht bei der thermischen Zersetzung von 4.14 auch 2,4,6-Tris(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino) boroxin 7.7 sowie ein nicht näher charakterisiertes Produkt mit vierfach koordiniertem Bor. Die photochemische Stabilität sinkt in der-

selben Reihe wie die thermische.

Diselenadiboretane waren bisher unbekannt. Als einzige Dioxadiboretane sind bisher nur das Dimesityl-¹⁸⁴⁾ und Di-super-mesityl-Derivat¹⁸¹⁾ beschrieben worden. Das erste Dithiadiboretan wurde 1966 von Forstner und Muettterties dargestellt¹⁸⁵⁾.

7.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der Dichalkogenid-diboretane 7.1 - 7.3

Die MS-Spektren von 7.1 - 7.3 zeigen als massenhöchste Peaks jeweils die Signale der Vierringsysteme (tmpBE)₂. Ferner treten, wie bei den Addukten 4.14 - 4.17, die Bruchstücke [tmp-B=E]⁺ und [tmp-B=E - 15]⁺ als prominente Peaks auf. Die Intensitäten der Monomeren-Kationen nehmen mit steigender E-Atommasse zu (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Aufttrittshäufigkeiten wichtiger Fragmente des massenspektrometrischen Zerfalls der Boretane 7.1 - 7.3 (70 eV; ¹¹B, ³²S, ⁷⁹Se; 7.1: RT, 7.2: 45 °C, 7.3: 120 °C).

	[tmp-B=E] ⁺		[tmp-B=E - Me] ⁺	
	m/e	Häufigkeit	m/e	Häufigkeit
E = O	167	1 %	152	3 %
E = S	183	2 %	168	88 %
E = Se	231	14 %	216	100 %

Während sich die ¹H-NMR-Daten der Diboretane nicht signifikant voneinander unterscheiden, zeigen die ¹³C-Daten einen chalkogenabhängigen Gang an: die Abschirmung der N-gebundenen Kohlenstoffe C 1/5 nimmt mit schwerer werdendem Chalkogen deutlich ab, während umgekehrt die C 3 - Resonanzen in der gleichen Reihe zu niedrigeren Frequenzen (höherem Feld) verschoben werden. Dieser Effekt kann mit einer Zunahme und damit Schwächung der CN-Bindungslängen korreliert werden (Kap. 7.2.3)¹⁸⁶⁾.

Im Dioxadiboretan 7.1 sind die Borkerne im Vergleich mit $(\text{Me}_2\text{NBO})_3$ um 6.3 ppm zu tieferem Feld verschoben, während die Borkerne in 7.2 und $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ etwa dieselbe Abschirmung erfahren (vgl. Tab. 7.2). Ein entsprechender Vergleich ist beim Diselenadiboretan 7.3 nicht möglich, da ein $(\text{R}_2\text{NBS})_3$ nicht bekannt ist. Im Vergleich mit 7.2 sind die Borkerne jedoch als Folge des σ -Bindungseffektes des schweren Selenatoms (diamagnetischer Einfluß) besser abgeschirmt. Bei nicht-cyclischen Verbindungen liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei tieferem Feld als die der vergleichbaren Schwefelverbindungen ¹⁸⁷⁾.

Tab. 7.2: $\delta^{11}\text{B}$ -Daten cyclischer und alicyclischer Bor-Chalkogen-Verbindungen.

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{E} \quad \text{E} \\ \quad \\ \text{B} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{E} \quad \text{E} \\ \quad \\ \text{R}-\text{B}-\text{E}-\text{B}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{E} \\ \\ \text{R}-\text{B} \\ \\ \text{E} \end{array}$
E = O 28.2 R = tmp E = S 40.0 R = tmp E = Se 34.9 R = tmp E = NCM ₃ 33.5 ¹³⁾ R = tmp	E = O 21.9 ⁸⁶⁾ R = tmp E = S 39.2 ²⁹⁾ R = NMe ₂ a E = NMe 28.8 ²⁹⁾ R = NMe ₂	E = OMe 21.3 ²⁹⁾ R = NMe ₂ E = SMe 43.4 ²⁹⁾ R = NMe ₂ a R, E = NMe ₂ 27.3 ²⁹⁾

a: bisher sind Verbindungen diese Typs unbekannt

7.2.3 Röntgenstrukturanalysen der 2,4-Bis(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dichalkogen-diboretane 7.1 - 7.3

Um die Vierringstruktur der Verbindungen 7.1 - 7.3 zu sichern und den Einfluß des Chalkogens auf Bindungslängen und -winkel kennenzulernen, wurden die Diboretane röntgenstrukturanalytisch untersucht (137, 188). Von Dithiadiboretanen ist die Struktur des Diethylamino-Derivats bereits bekannt, jedoch lassen dessen ungenaue Strukturparameter eine nochmalige Strukturbestimmung wünschenswert erscheinen (189).

Die Verbindungen 7.1 - 7.3 kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 2$. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle zeigt Abb. 7.1 am Beispiel der Sauerstoffverbindung 7.1. Zwischen den Molekülen finden sich nur H-H-Kontaktabstände. Kristallographisch bedingt besitzen die Moleküle C_i -Symmetrie, sie erreichen aber nahezu die Symmetrie der Punktgruppe C_{2h} .

Tabelle 7.3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel, Abb. 7.2 zeigt einen ORTEP-Plot des Diselenadiboretans. Die Molekülstrukturen von 7.1 - 7.3 weisen nicht nur planare Vierring-Systeme auf, sondern lassen auch eine nahezu koplanare Einstellung der BNC1C5-Atome zur Ringebene erkennen.

Abb. 7.1: Stereoplot der Elementarzelle von 7.1; Blick in Richtung der b-Achse. H-Atome sind nicht abgebildet.

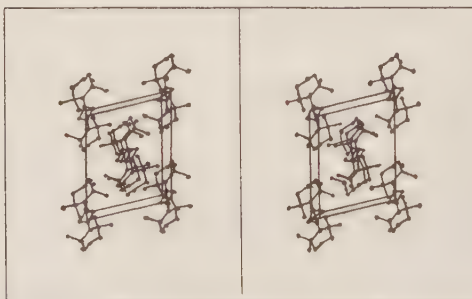
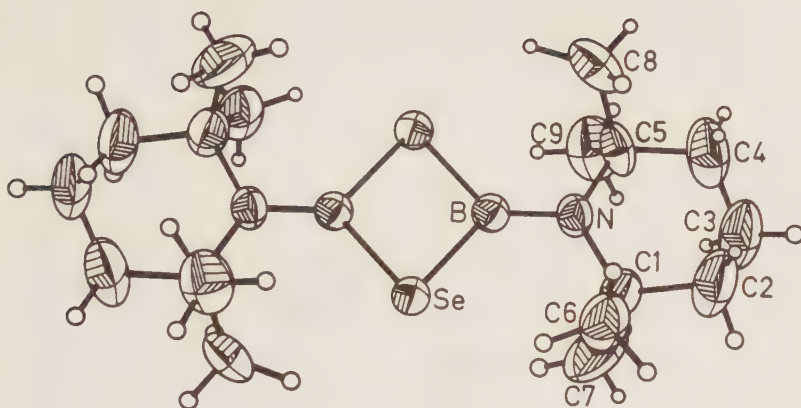


Abb. 7.2: ORTEP-Plot von 7.3

In der Reihe 7.1 < 7.2 < 7.3 werden naturgemäß die BE-Bindungen länger; man erkennt auch eine systematische, wenngleich sehr geringe Aufweitung der BN-Bindung. Allerdings sind unter Berücksichtigung des 3σ -Kriteriums die BN-Bindungen in allen drei Verbindungen als gleich lang anzusehen. Während die Winkelsummen der Bor-Atome in den betrachteten Verbindungen 360° betragen, steigen diese bei den N-Atomen von 358.5° (7.1) über 358.9° (7.2) auf 359.2° (7.3). Verbunden damit ist eine geringfügige Zunahme der NC-Bindungslängen. Da sich die Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren von N, C1 und C5 in den drei Verbindungen nahezu gleichen und die größten Unterschiede an der Signifikanzgrenze liegen, würde man diesem Trend zunächst kein größeres Gewicht beimessen. Jedoch fällt beim Vergleich mit den ^{13}C -Daten für diese Atome auf, daß sie in der angegebenen Reihe einen deutlichen Abschirmungsverlust erfahren, so daß die geringfügigen Unterschiede in den Bindungslängen doch real zu sein scheinen.

Der wohl überraschendste Befund der Röntgenstrukturuntersuchung ist, daß die Ringinnenwinkel praktisch unabhängig vom Chalkogen-Atom sind und daß dort spitzere Winkel als am Boratom gefunden werden. Ferner kann man den in Tabelle 7.3 aufgeführten Interplanarwinkeln entnehmen,

Tab. 7.3: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) der Dichalkogendiboretane 7.1 - 7.3 (die Numerierung erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb. 7.2, Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen

	O	S	Se
B - E	1.417(4)	1.861(2)	1.993(4)
B - E [*]	1.412(4)	1.856(2)	1.985(4)
B - N	1.395(4)	1.399(3)	1.401(5)
N - C1	1.498(4)	1.520(3)	1.531(5)
N - C5	1.516(4)	1.533(3)	1.514(5)
B - B [*]	1.866(6)	2.425	2.601
E - E [*]	2.127	2.816	3.009

Bindungswinkel

E-B-E [*]	97.5(2)	98.5(2)	98.3(2)
B-E-B	82.5(2)	81.5(1)	81.7(2)
E-B-N	131.0(3)	130.6(2)	130.6(3)
E [*] -B-N	131.5(3)	130.5(2)	131.0(3)
B-N1-C1	117.9(2)	119.1(2)	119.2(3)
B-N-C5	117.3(2)	118.8(2)	119.7(3)
C1-N-C5	123.3(2)	121.0(2)	120.3(3)

Interplanarwinkel

BNC1C5/ BEB E ^{**}	4.8	5.4	4.9
--------------------------------	-----	-----	-----

daß die Einstellung der tmp-Gruppe zum B_2E_2 -Vierring nicht merklich vom Chalkogen-Atom beeinflusst wird. Die Bor-Sauerstoffbindungs-länge variiert bei neutralen Verbindungen des Bors zwischen 1.33 und 1.38 Å; sie beträgt z. B. 1.38(2) Å in $(MeBO)_3$ ¹⁹⁰. Verglichen damit ist die BO-Bindung in 7.1 mit 1.417 Å lang. Das System weicht damit offenbar dem Zwang aus, der durch zwei sich gegenüberstehende, stark elektronegative Sauerstoffatome erzeugt wird. Dafür sprechen auch die spitzen Bindungswinkel an den O-Atomen, wodurch ein nicht-bindender O...O-Abstand von 2.127 Å resultiert. Konsequenterweise kommen sich die beiden Boratome mit 1.866 Å daher so nahe, daß nahezu der Abstand einer BB-Einfachbindung erreicht wird. So liegt in Diboran(4)-Verbindungen des Typs B_2X_4 die BB-Bindung im Bereich 1.67 - 1.75 Å¹⁹¹, d. h. in 7.1 übertrifft der B...B-Abstand den der BB-Einfachbindung nur um 5 - 10 %.

In 7.2 ist der transannulare B...B-Abstand infolge der längeren BS-Bindung bei nahezu gleicher Ringgeometrie auf 2.425 Å aufgeweitet. Im 1,3,2,4-Dithiadiboretan $(Et_2NBS)_2$ ¹⁸⁹ ist der B_2S_2 -Vierring stärker rautenförmig verzerrt als in 7.2.

Selenoborane sind strukturell noch wenig untersucht worden. Erst in jüngster Zeit haben B. Krebs et al.¹⁹² eine Reihe von Selenoboranan röntgenographisch untersucht und 1.92 - 1.95 Å als "Normalwert" für die $B(sp^2)$ -Se-Bindung ermittelt. Verglichen mit diesen Daten sind die BSe-Abstände in 7.3 relativ lang, dies in Analogie zu 7.1 und 7.2. Darin drückt sich einerseits wohl die Ringspannung aus, die durch die um 82 ° liegenden B-E-B-Ringinnenwinkel gekennzeichnet sind, als auch der Einfluß der starken BN-Bindung (Doppelbindung!), die das Bor elektronisch weitgehend absättigt, d. h. die erhöhte Elektronendichte am Boratom führt zu einer schwächeren Bindung mit dem Chalkogenatom.

7.2.4 Nachweis monomerer tmp-B=E-Intermediate

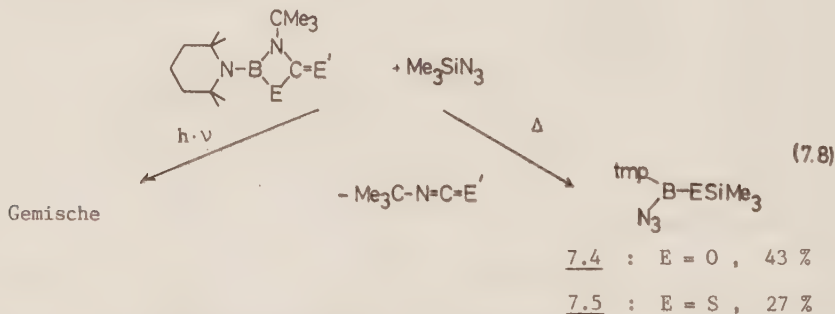
Die Bildung der Diboretane 7.1 - 7.3 läßt das intermediäre Auftreten monomerer tmp-B=E-Teilchen vermuten, denn eine Assoziation nach (7.7) erscheint angesichts der Sperrigkeit von tmp- und ^tBu-Substituenten unwahrscheinlich.



Um die monomere Zwischenstufe spektroskopisch nachzuweisen, wurden Gasphasen-PE-Spektren ¹⁹³⁾ sowie Matrix-IR-Spektren ¹⁹⁴⁾ der Thermo-lyseprodukte der Boretidine 4.14 und 4.16 aufgenommen. Während die Ergebnisse der PE-spektroskopischen Untersuchungen noch nicht abschließend vorliegen, scheiterte die IR-Untersuchung daran, daß die genannten Cycloaddukte nicht unzersetzt in die Gasphase überführt werden konnten, so daß keine monomeren Einheiten beobachtet wurden. Es wurde deshalb versucht, die monomere tmp-B=E-Verbindung chemisch abzufangen.

7.2.4.1 Abfangreaktionen von tmp-B=E mit Trimethylsilylazid

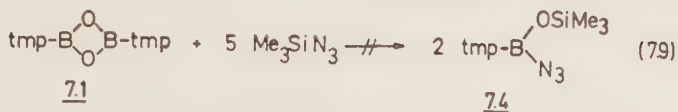
Vers. 7.4, 7.5 Läßt man 4.14 oder 4.16 in Gegenwart eines fünffachen molaren Überschusses an Me_3SiN_3 in Toluollösung zerfallen, so entstehen die Azidoborane 7.4 und 7.5:



Während die Sauerstoffverbindung 7.4 nach NMR-Spektren quantitativ gebildet wird, entsteht 7.5 nur zu etwa 40 % neben etwa 60 % $(\text{tmpBS})_2$, 7.2 ((7.8) führt die Ausbeuten an isolierten Produkten auf).

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Boretidine 4.14 und 4.16 ist nach NMR-spektroskopischen Daten unabhängig davon, ob Me_3SiN_3 zugegen ist oder nicht ¹⁹⁵⁾. Dies kann man als einen Beleg für eine gemeinsame Zwischenstufe, nämlich tmp-B=E, ansehen, die in Gegenwart von Me_3SiN_3 azidosilyliert wird ¹⁹⁶⁾. Diese Folgerung wird dadurch unterstützt,

6. 7.8 daß zwischen $(\text{tmpBO})_2$ und Me_3SiN_3 bei 80°C in 24 h keine Umsetzung nach (7.9) erfolgt:



Der Strukturbeweis für die farblosen, öligen Verbindungen 7.4 und 7.5 stützt sich vor allem auf IR- und ^{14}N -NMR-Daten: die IR-Spektren weisen starke Banden bei 2124 cm^{-1} auf, die von einer N_3 -Gruppe herühren. In den ^{14}N -NMR-Spektren lassen sich deutlich drei verschiedene N-Atome unterscheiden (Abb. 7.3): scharfe Resonanzen bei -190 und -142 ppm gehen auf die terminalen und zentralen N_3 -Stickstoffatome zurück, während die borgebundenen ^{14}N -Kerne nicht aufgelöst als breiter Signalberg bei ca. -320 ppm erscheinen (vgl. MeN_3 : $\delta^{14}\text{N} = \text{N}_\alpha : -320$; $\text{N}_\beta : -128$; $\text{N}_\gamma : -170.5$ ³⁸).

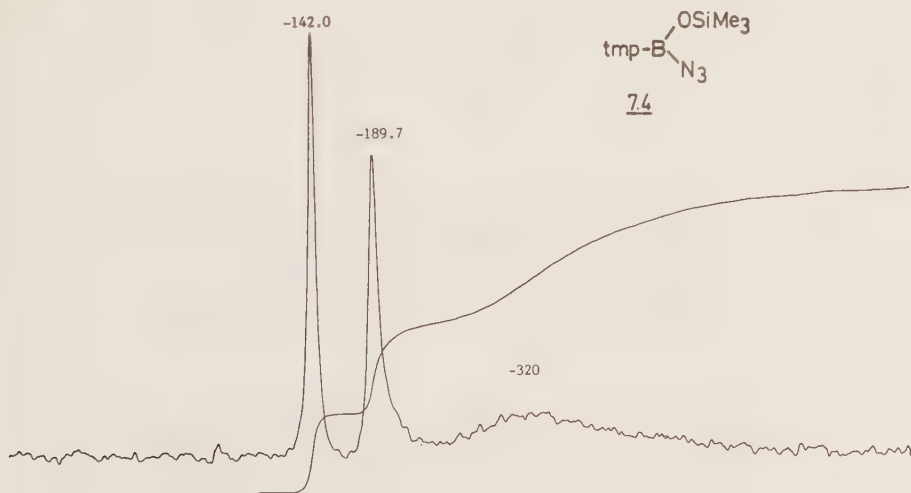


Abb. 7.3: ^{14}N -NMR-Spektrum von 7.4 (in C_6D_6).

Die übrigen spektroskopischen Daten bieten keine Besonderheiten. Sie stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

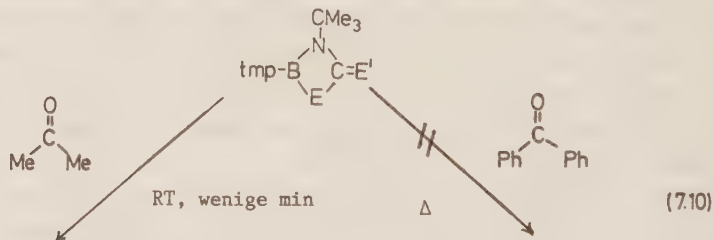
Vers. Die photochemisch induzierte Azidosilierung nach (7.8) verläuft uneinheitlich, 7.6, 7.7 heitlich. Es bildet sich ein unübersichtliches Produktgemisch, aus dem keine reine Verbindung isoliert werden konnte.

7.2.4.2 Weitere Abfangreaktionen

Vers. 7.9 In Gegenwart eines Überschusses an Diphenylketon bildet 4.14 kein Produkt mit dem Keton; vielmehr entstehen die gleichen Verbindungen wie beim Zerfall in Inertlösungsmitteln (Kap. 7.2.1).

Vers. 7.10 Bringt man im Gegensatz dazu äquimolare Mengen 4.14 und Aceton in Toluol-Lösung zusammen, so bildet sich bereits bei RT in wenigen

Vers. 7.12 Minuten quantitativ ein Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 17.9$. Auch das Thiaboretidin 4.16 reagiert in Aceton-Lösung bei RT rasch zu einer Verbindung mit $\delta^{11}\text{B} = 25.0$:



$\text{E} = \text{O} : \delta^{11}\text{B} = 17.9$

$\text{E} = \text{S} : \delta^{11}\text{B} = 25.0$

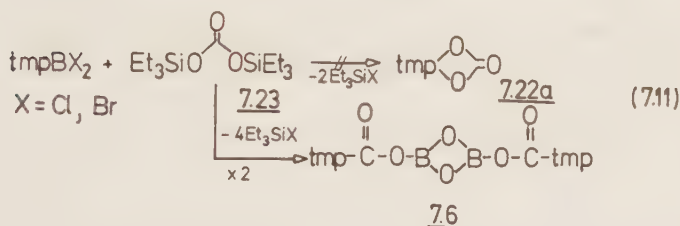
Da die Aceton-Addukte offenbar durch induzierten Zerfall (direkten Angriff des Ketons auf die unzersetzten Vierringe) entstehen, wurden sie nicht weiter untersucht.

Vers. 7.11 Auch das Dioxadiboretan reagiert in siedendem Toluol binnen 2 h zu einem Produktgemisch ($\delta^{11}\text{B} = 21.9$ und 16.8 , Intensitätsverhältnis ca. 1:1).

Das Reaktionsverhalten der Boretidine gegenüber Aceton belegt die Notwendigkeit, die Geschwindigkeiten eventueller Abfangreaktionen genau zu verfolgen und sie insbesondere mit dem ungestörten Zerfall in Inertlösungsmitteln zu vergleichen; auf diese Weise können induzierte Zerfallsreaktionen ausgeschlossen werden.

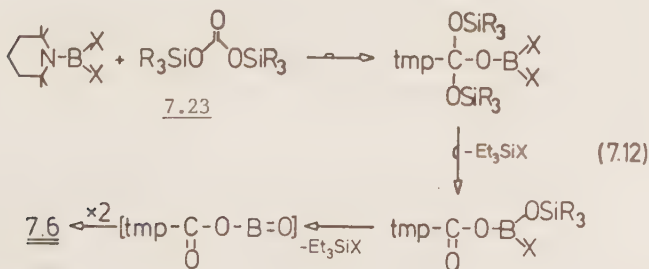
7.3 Versuch zur Darstellung des Dioxaboretanons 7.22a

Ein für die Erzeugung von tmp-B=O günstigeres Edukt sollte das Dioxaboretanon 7.22a sein. Eine mögliche Synthese besteht in der Umsetzung von Bis(triethylsilyl)carbonat, 7.23, mit Tetramethylpiperidinobordihalogeniden nach (7.11):



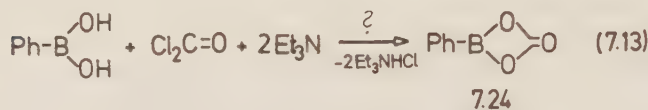
ers. 7.13 Eintägiges Rühren von tmpBCl₂ mit 7.23 bei RT in Hexan führt quantitativ zum Produkt 7.6 ($\delta^{11}\text{B} = 21.3$) und Et₃SiCl. Letzteres wurde nach Destillation in 38 %iger Ausbeute erhalten.

Während IR- ($\nu_{\text{C=O}}$ bei 1780 cm⁻¹) und NMR-Daten (keine Silylgruppe; C=O bei $\delta^{13}\text{C} = 143.57$) mit der Struktur 7.22a vereinbar sind, geht aus der massenspektrometrischen und kryoskopischen Molmassenbestimmung die doppelte Molmasse, also ein Dimeres, hervor. Gl. (7.12) enthält einen Vorschlag für eine denkbare Bildungsweise ¹⁹⁷⁾:



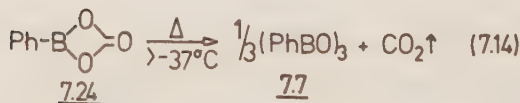
7.4 Versuchte Darstellung von 2-Phenyldioxaboretanon 7.24

Durch Reaktion von PhBCl_2 mit Bis(triethylsilyl)carbonat 7.23 konnte kein definiertes Produkt erhalten werden ¹⁹⁸). Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 7.24 besteht in der Umsetzung von Benzolboronsäure mit Phosgen:



Vers. 7.14 Läßt man die nach (7.13) bei -78°C in Ether/Toluol-Lösung vereinigten Edukte langsam auftauen, kommt es beim Überschreiten von -37°C zu einer kräftigen, innerhalb der Meßgenauigkeit quantitativen Gasentwicklung von CO_2 (Verluste rühren aus der Löslichkeit von CO_2 in der Absperrflüssigkeit Wasser her). Trimethylammoniumchlorid entsteht quantitativ.

Es bildet sich nur ein borhaltiges Produkt, das als Phenylboroxin 7.7 identifiziert wird. Möglicherweise entsteht dieses durch Zerfall des intermediär gebildeten, thermolabilen Boretanons 7.24 nach (7.14):



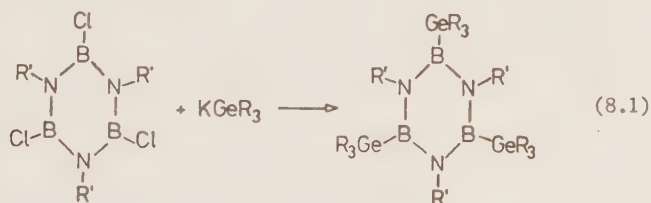
8. Darstellung von Germylboranen

8.1 Einleitung

Abgesehen von nichtklassischen Polyboranen (mit Bor der KZ ≥ 4) 199), kennt man nur eine sehr geringe Anzahl von Verbindungen, in denen Bor-Atome über σ -Bindungen mit den schwereren Elementen der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente verbunden sind. Dabei handelt es sich mehrheitlich um Silyl- sowie um einige Stannylborane, von denen nur ein einziges Silylboran mittels Elektronenbeugung strukturanalytisch charakterisiert wurde 200).

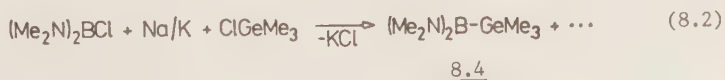
Besonders wenig ist über Germanium-Bor-Verbindungen bekannt: nur in zwei Fällen wurde über erfolgreiche Germylboran-Synthesen berichtet, wobei in beiden Fällen das Syntheseprinzip der Salzeliminierung Anwendung fand.

1969 beschrieben Amberger und Stoeger die Synthese germylsubstituierter Borazine nach Gl. (8.1) 200):



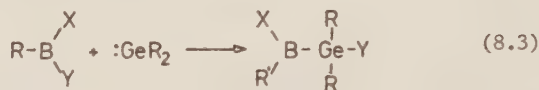
R = Ph, H

Da diese nur durch Elementaranalyse und IR-Daten charakterisiert wurden, scheint der Nachweis der GeB-Bindungen nicht voll gesichert. Auch die von Schwerthöffer 18) versuchte Germylboran-Synthese ist lediglich als Bildungsweise für die betrachtete Verbindungsklasse zu betrachten: das nach (8.2) gebildete 8.4 entstand mit einer Ausbeute von 2 - 3 % und wurde im Gemisch NMR-spektroskopisch "charakterisiert".



Da die Salzeliminierungsmethode mithin zu keinen befriedigenden Ergebnissen führt und im besten Falle die Synthese trialkyl- oder -arylsubstituierter Germylborane zuläßt, wurde die Reaktivität der carbenanalogen Germaniumspezies :GeMe_2 gegenüber Borverbindungen untersucht.

Bei Einschlebung einer Germyleinheit in ein bifunktionelles Boran stünden Ausgangsmaterialien zur Verfügung, aus denen GeB-Heterocyclen oder, dies sei als Zukunftsperspektive vermerkt, Germanium-Bor-Mehrfachbindungssysteme dargestellt werden könnten:



Über Insertionsreaktionen kann man Diorganogermylene in schwache, polare Bindungen wie Sn-Hal ²⁰²⁾, Sn-H ²⁰³⁾, aber auch aktivierte C-Hal-Bindungen ²⁰⁴⁾ einschleben.

Diese Literaturergebnisse legen den Einsatz von Bor-Wasserstoff- und Bor-Halogen-Verbindungen für die R₂Ge-Einschlebung nahe. Als Germylenquelle dient das bereits in Kap. 6.4 beschriebene 7-Germanorbornadien 6.10.

Für R₂Ge: (R = Me, H) wurde der Singulett-Grundzustand aus Reaktionen ^{204, 205)} und quantenmechanischen Berechnungen ²⁰⁶⁾ abgeleitet. Insertionsreaktionen von Singulett-Carbenen verlaufen zumeist konzertiert über einen dreigliedrigen Übergangszustand ²⁰⁷⁾. Ein analoger Mechanismus wird ebenfalls für Silylen, :SiH₂, diskutiert ²⁰⁸⁾. Alternativ können Carbene radikalisch nach einem Abstraktions-Rekombinationsmechanismus mit σ-Bindungen reagieren ²⁰⁹⁾. Während Germyleineinschleubungen in MHal- oder MH-Bindungen konzertiert ablaufen ^{202, 203)}, reagieren Benzylhalogenide nach letzterem Mechanismus ^{203b, 204)}.

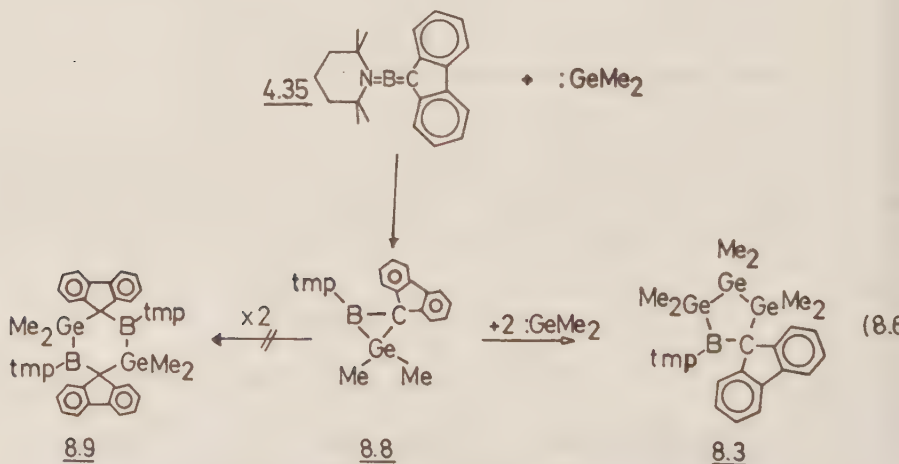
8.2 Umsetzung von Dimethylgermylen mit BH-Bindungen

- Vers. 8.1 Setzt man das monomer vorliegende 1,3,2-Benzodioxaborolan 8.5 bei 70 °C mit 6.10 um, so erhält man das Germylboran 8.1 in sehr
- Vers. 8.2 guter Ausbeute. Dagegen reagiert dimeres 9-Bora-bicyclo [3,3,1] nonan unter diesen Bedingungen nicht:

Den NMR-Spektren zufolge entsteht 8.2 praktisch quantitativ ²¹¹⁾ und wird bei destillativer Aufarbeitung in 60 %iger Ausbeute isoliert. Hinweise auf nennenswerte Mengen des primären Insertionsproduktes 8.7 lassen sich NMR-spektroskopisch nicht erhalten ²¹¹⁾. Man kann deshalb folgern, daß entweder die neu gebildete GeB- oder GeCl-Bindung in 8.7 weitaus bessere Fängereigenschaften besitzt als die BCl-Bindung in tmpB(H)Cl. Da die Konzentration der letztgenannten Verbindung um Größenordnungen höher zu veranschlagen ist, verhält sich das Germylen extrem selektiv. Oligoinsertionsprodukte ohne Hinweise auf Monoinsertionsprodukte wurden ebenfalls bei der Umsetzung von R₂Ge: mit Me₂GeBr₂ ^{203a)} und Me₃SnCl ^{203b)} erhalten.

8.4 Umsetzung von Dimethylgermylen mit dem Methylenaminoboran 4.35 *

Vers. 8.5 Eine äquimolare Umsetzung von 6.10 und 4.35 führt nicht zu 8.8 oder 8.9 (siehe Kap. 6.4 über Literaturergebnisse der Umsetzung von R₂Ge: mit Alkinen). Vielmehr läßt sich mit einer Ausbeute von 45 % das 3:1-Addukt 8.3 isolieren:



8.3 fällt nach NMR-spektroskopischen Befunden zwar in höherer Ausbeute an, jedoch vereitelten im Reaktionsgemisch vorliegendes Tetraphenyl-naphthalin, überschüssiges 6.10 und geringe Mengen anderer germanium-

* Die Umsetzung von :GeMe₂ mit 4.35 wurde gemeinsam mit Herrn Dipl. Chem. E. Mayer durchgeführt.

haltiger Produkte die Erhöhung der Ausbeute an 8.3.

Offenbar verhindert die Sperrigkeit der Substituenten im Intermediat 8.8 eine Assoziation zweier Dreiringmoleküle, die zum Sechsring 8.9 führen würde. Aus der Bildung von 8.3 läßt sich ableiten, daß entweder die lange GeB- oder GeC-Bindung des gespannten Germaboriridins 8.8 einen sehr effektiven Fänger für das sterisch ungehinderte, reaktive Teilchen :GeMe₂ darstellt ²¹²).

8.4.1 Spektroskopische Charakterisierung des Trigermaborolans 8.3

8.3 schmilzt ohne Anzeichen einer Zersetzung bei 148 - 150 °C. Seine Beständigkeit ist so groß, daß der massenspektroskopisch ermittelte Molekülpeak (m/e = 623) gleichzeitig den Basispeak darstellt. Das nächst intensive Fragment, ((Ge₃Me₆)⁺, m/e = 308), besitzt nur eine Auftretshäufigkeit von 83 %.

Die ¹³C-NMR-Spektren bei 56 °C zeigen je ein Signal für die tmp-Kohlenstoffe C 1/5, C 2/4, C 6/7 und C 3 sowie sechs Resonanzen für die symmetrieäquivalenten Fluorenylhälften. Da die tmp-Methylgruppen auch im Protonenresonanzspektrum nur ein einziges scharfes Signal bei δ¹H = 0.85 hervorrufen, läßt sich auf freie Drehbarkeit um die BN-Achse schließen. Aus dem δ¹¹B-Wert leiten wir eine mittelstarke BN-π-Bindungsbeziehung ab (siehe Lit. ⁸⁶), Seite 149 für die δ¹¹B-Spanne von Diorgano-amino-boranen). Die Sperrigkeit der Substituenten führt dazu, daß die tmp-Rotation zwischen etwa -10 und -30 °C zum Stillstand kommt: die auf die tmp-Methylgruppen zurückgehenden ¹H-Resonanzen koaleszieren; ihre Intensität geht in die Basislinie über. Kühlt man auf -72 °C ab, dann weist das ¹H-NMR-Spektrum neun Methyl-Signale zwischen 1.49 und -1.27 ppm auf. Wenn man von zufälligen Überlagerungen absieht, ergeben mithin alle zehn Methylgruppen individuelle Signale. Die dem Aromaten zugewandten Methylsubstituenten geraten in dessen diamagnetischen Ringstrombereich und werden zu hohem Feld verschoben (GeMe₂: -0.22, -1.27; tmpMe: vermutlich 0.65 und 0.57 ppm).

Entsprechendes gilt für die ¹³C-Kernresonanzdaten: die Fluorenylhälften gehen beim Abkühlen ihrer Äquivalenz verlustig (daß nicht die theoretisch zu erwartenden 12, sondern nur 8 Linien beobachtet werden, liegt an zufälligen Signalüberlappungen der bei -72 °C relativ breiten Resonanzen). Die tmp-Ringkohlenstoffe treten, wenn man C 3 ausnimmt, doppelt auf, während die tmp-Methyl-Kohlenstoffatome vier Linien liefern, von denen zwei mit δ¹³C = 27.32 bzw. 26.92 räumliche

Nähe zum Aromaten anzeigen. Auch die Signalanzahl für die Me_2Ge -Gruppen nimmt von drei (RT) auf fünf (-72°C) zu.

Aus den NMR-Spektren läßt sich ein recht detailliertes Bild der temperaturabhängigen 8.3-Ringkonfiguration ableiten: bei tiefen Temperaturen ist die Drehung des tmp-Substituenten um die BN-Achse eingefroren. Die Ringinversion des nichtplanaren Fünfringes²¹³⁾ kommt ebenfalls zum Stillstand, axiale und äquatoriale Substituenten lassen sich NMR-spektroskopisch unterscheiden. Bei Annäherung an RT setzen Ringinversion und tmp-Rotation etwa gleichzeitig²¹⁴⁾ ein und führen zu dynamischer Äquivalenz einzelner Kernresonanzdaten.

8.4.2 Röntgenstrukturanalyse des Trigermaborolans 8.3

Um die unerwartete Bildung eines Trigermaborolansystems röntgenographisch abzusichern und um einen Wert für den bisher nicht dokumentierten $\text{Ge-B}(\text{sp}^2)$ -Abstand zu erhalten, wurde 8.3 einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen.

8.3 kristallisiert aus heißen Hexanlösungen beim langsamen Abkühlen in Form gelblicher Plättchen, denen die monokline Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 4$ zukommt.

Die Strukturdaten befinden sich im vollen Einklang mit den spektroskopischen Befunden, wonach ein fünfgliedriges Ringsystem aus drei Ge-, einem B- und einem C-Atom das Hauptmerkmal von 8.3 bildet (Abb. 8.1).

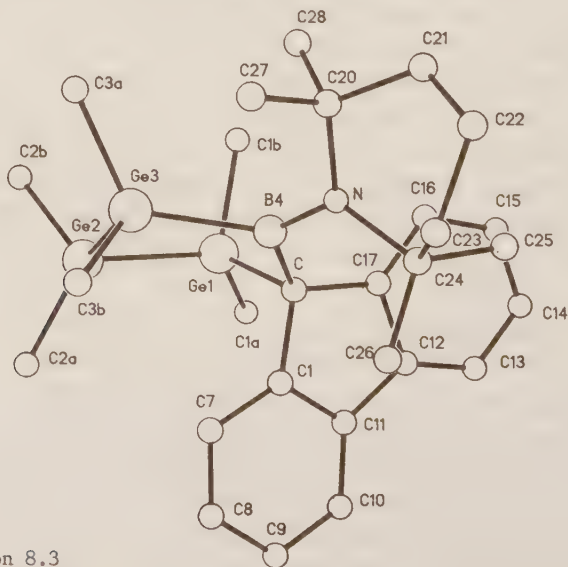


Abb. 8.1: ORTEP-Plot von 8.3

Als Reaktion auf die Ring-Torsionsspannung ist es briefumschlagartig gefaltet. Die Ringinnenwinkelsumme von 516° weicht deshalb deutlich von der eines ebenen, idealen Pentagons ab.

Die für Bor und Stickstoff gefundenen Winkelsummen von 359.7 bzw. 359.9° entsprechen nahezu idealer sp^2 -Hybridisierung. Die GeB-Bindungslänge von $2.163(9) \text{ \AA}$ entspricht der Summe der Kovalenzradien (B: $0.97 \text{ \AA}$, Ge: $1.20 \text{ \AA}$, $\Sigma = 2.17 \text{ \AA}$). Während die exocyclischen GeC-Bindungslängen mit $1.95 - 1.99 \text{ \AA}$ mit dem für Me_4Ge gefundenen Wert ($1.945 \text{ \AA}^{215}$) vergleichbar sind, liegt eine durch Ringspannung aufgeweitete endocyclische GeC-Bindung vor ($2.071 \text{ \AA}$). Die weiteren Ringbindungslängen weisen keine Besonderheiten auf: die beiden GeGe-Bindungen zeigen mit $\overline{\text{GeGe}} = 2.412 \text{ \AA}$ den normalen Wert einer Einfachbindung (r_{GeGe} in H_3GeGeH_3 : $2.41 \text{ \AA}^{216}$). Entsprechendes gilt für die BC-Bindung.

Schließlich bleibt zu vermerken, daß eine BN-Bindungslänge von $1.406 \text{ \AA}$ von einem erheblichen Doppelbindungsanteil zeugt.

Tab. 8.1: Ausgewählte Bindungslängen (in $\text{\AA}$) und -winkel (in Grad) in 8.3 (die Atomnumerierung erfolgt wie im ORTEP-Plot, Abb. 8.1).

Bindungslängen

Ge1 - C1a	1.955(11)	Ge1 - C1b	1.991(12)	Ge1 - C5	2.071(7)
Ge1 - Ge2	2.396(1)	Ge2 - Ge3	2.429(1)	Ge3 - B4	2.163(9)
B4 - C5	1.620(13)	B4 - N	1.406(12)		

Bindungswinkel

Ge1-C5-B4	108.0(5)	C5-B4-Ge3	112.6(6)	B4-Ge3-Ge2	103.7(3)
Ge3-Ge2-Ge1	89.4(0)	Ge2-Ge1-C5	102.8(2)	N-B4-Ge3	122.6(6)
N-B4-C5	124.5(7)	C24-N-B4	123.8(8)	C24-N-C20	116.3(7)
B4-N-C20	119.8(7)				

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden die Umsetzungen - wenn nicht anders angegeben - unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entweder im Vakuum oder unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Geräte (Schlenkapparaturen, NMR-Röhrchen) wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach gängigen Laborvorschriften getrocknet und unter Argon/Stickstoff destilliert und aufbewahrt ²⁴¹).

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte Varian EM 360 (¹H), Varian FT 80 (¹¹B, ³¹P, ²⁷Al), Jeol FX 90Q (¹H, ²D, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁹F, ²⁹Si, ³¹P, ⁵⁹Co, ¹¹⁹Sn) und Bruker WP 200 (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (¹H, ¹³C, ²⁹Si), internes CDCl₃ ($\delta^{13}\text{C} = 77.0$, $\delta^1\text{H} = 7.24$), internes CD₂Cl₂ ($\delta^{13}\text{C} = 53.8$, $\delta^1\text{H} = 5.33$), internes C₆D₆ ($\delta^{13}\text{C} = 128$, $\delta^1\text{H} = 7.15$), internes d⁸-Toluol ($\delta^{13}\text{C} = 20.4$, $\delta^1\text{H} = 2.09$) - die erhaltenen Werte wurden auf TMS umgerechnet -, externes BF₃·OEt₂ (¹¹B), externe wäßrige 1 M Lösung von AlCl₃ (²⁷Al), externe wäßrige gesättigte Lösung von NaNO₃ (¹⁴N), externes CFC₃ (¹⁹F), 85 %ige wäßrige Lösung von H₃PO₄ (³¹P) sowie externes SnMe₄ (¹¹⁹Sn).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Die Aufnahme der Infrarotspektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Festsubstanzen in Nujol- bzw. Hostaflonsuspension oder im angegebenen Lösungsmittel) erfolgte mit einem Perkin-Elmer 325 IR-Spektrometer, die Aufnahme von Massenspektren mit einem Atlas CH 7 Gerät. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt, Feststoffe mit Hilfe eines Tiegels oder eines Glasrohres direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Zur Berechnung von Isotopenmustern stand ein Rechner Olivetti P 6060 mit einem Programm von Dr. F. Bachmann zur Verfügung.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Inertgas bestimmt und unkorrigiert angegeben.

Die C-, H- und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten sind bei sehr empfindlichen Substanzen auf unzureichende Schutzmaßnahmen bei der Einwaage sowie bei Organoboranen auf die Bildung von Borcarbid (zu niedrige C-Werte) zurückzuführen. Halogenid-Analysen wurden nach Hydrolyse der Verbindungen mittels eines automatischen Titrators (Titrigraph) durchgeführt.

Die Kernresonanzdaten der Verbindungen befinden sich entweder im experimentellen Teil beim betreffenden Versuch oder in den ebenfalls dort genannten Tabellen.

Ausgangsmaterialien

Handelspräparate:

Neben den von den Chemikalienausgaben der Chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel fanden folgende Handelspräparate Verwendung:

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; BCl_3 ; BBr_3 ; 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin; $^n\text{BuLi}$; MeLi ; $^t\text{BuNH}_2$; TMS; C_6D_6 ; CDCl_3 ; CD_2Cl_2 ; $d^8\text{-Toluol}$; AgBF_4 ; Azo-bis(isobutyronitril); Me_2SiHCl ; Cp_2ZrCl_2 ; $\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{H}$; Me_2SiCl_2 ; SiCl_4 ; SiBr_4 ; GeCl_4 ; SnCl_4 ; TiCl_4 ; NbCl_5 ; TaCl_5 ; SnCl_2 ; SnBr_4 ; ZrCl_4 ; Cp_2TiCl_2 ; VCl_3 ; Tetracyanethylen; Tolan; Propargylalkoholmethylether; Diethylamino-1-propin; Propiolsäuremethylester; Acetylendicarbonsäuredimethylester; Hexafluorbutin; Phosgenlösung in Toluol; N-Phenyltriazolindion; Azodicarbonsäurediethylester; Methylthiocyanat; 2,3-Dimethylbutadien; 2,3-Dimethylfuran; Dicyclohexylcarbodiimid; tert-Butylisocyanat; Phenylisothiocyanat; $\text{W}(\text{CO})_6$; $\text{Cr}(\text{CO})_6$; $\text{Fe}(\text{CO})_5$; $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$; Me_3SiN_3 ; Benzolboronsäure

Nicht selbst dargestellte Ausgangsverbindungen (Spender, 1000 Dank)

HSiCl_3 , Hexaphenylcarbodiphosphoran (C. K. Narula); Catecholboran, $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, Cp_2ZrH_2 ; Cp_2TaH_3 ; $\text{H}(\text{PPh}_3)_3\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$, Bis(1,3-diphenyl-imid-azolidin-2-yliden), Bis(1,3-dimethyl-imid-azolidin-2-ylidin) (D. Männig); Bu_3SnH , $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$, Dicyanbutadien, 1,4-Diphenylbutadien (Ak. W. P. Neumann, Dortmund); 9-Bora-bicyclononan (H. Prigge); Me_2SnBr_2 (W. Storch); $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ (M. Appel); Benzophenon-N-methylimin (B. Glaser); (9-Fluorenyliden)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran (E. Mayer); Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phosphan (AC III - Praktikum); Diazomethan (A. Mitra); $^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ (H. Schmidt, Univ. Stuttgart)

Nach den angegebenen Literaturvorschriften wurden folgende Ausgangsmaterialien erhalten:

$\text{tmpB}(\text{Hal})_2$ (Hal = F, Br, Cl), $\text{tmpB}(\text{H})\text{Cl}$ ¹³⁾; $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$ ¹¹⁾; Me_3GeH ²¹⁷⁾; Me_3SnH ²¹⁸⁾; $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2$ ⁴⁶⁾; Cp_2TiMe_2 ¹⁶¹⁾; $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ ¹⁵⁸⁾; $(\text{PPh}_3)_4\text{RhH}$ ²¹⁹⁾; $(\text{PPh}_3)_3\text{Ru}(\text{CO})\text{ClH}$ ²²⁰⁾; $(\text{PPh}_3)_3\text{Ir}(\text{CO})\text{H}$ ²²¹⁾; $\text{trans}-[(\text{PPh}_3)_2\text{PtClH}]$ ²²²⁾; $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ²²³⁾; SiF_4 ²²⁴⁾; MeSnCl_3 ²²⁵⁾; $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ ²²⁶⁾; SnI_4 ²²⁷⁾; Me_2GeBr_2 , Me_3GeBr ²²⁸⁾; CpTiCl_3 ²²⁹⁾; Dehydrobenzol ¹⁰⁷⁾; CH_2O ²³⁰⁾; Dilithiobutadien, Germol 4.46 ²³¹⁾; Stannol 4.47 ²³²⁾; COS ²³³⁾; Ph_2CN_2 ²³⁴⁾; $\text{Me}_{12}\text{Si}_6$ ²³⁵⁾; 7-Germanorbornadien 6.10 ¹⁵³⁾; $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ ²³⁶⁾; Bis(triethylsilyl)carbonat ²³⁷⁾.

Versuche zu Kapitel 2

Versuch 2.1: 1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl-tert.-butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-hydrido-boryl)amin, 2.1

Zu 0.80 g (3.6 mmol) des Amino-imino-borans 1 in 10 ml Hexan wurden unter Eiskühlung 0.40 ml (3.6 mmol) Catecholboran gegeben. Man ließ die Mischung auf RT erwärmen und 2 h rühren. Nach Entfernen des LM i. Vak. blieb ein farbloses Öl zurück. Vakuumdestillation bei 0.001 Torr/130 °C lieferte 0.92 g (75 %) viskoses 2.1, das in der Vorlage erstarrte. Schmp. 72 - 73 °C.

$C_{19}H_{32}B_2N_2O_2$ (342.10)

ber. C 66.71 H 9.43 N 8.19

gef. C 64.62 H 9.59 N 9.76

MS (70 eV, RT, ^{11}B): m/e = 342 (4 %, M^+); 327 (100 %, M^+-Me); 271 (11 %, $M^+-C_5H_{11}$); 223 (1 %, M^+-CBO); 126 (15 %, $tmpH^+-Me$); 69 (14 %, $C_4H_7N^+$)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1 und 2.2

Versuch 2.2: Umsetzung von $tmpB \equiv NCMe_3$, 1, mit Trimethylsilan

a) 40 μ l Me_3SiH (ca. 0.4 mmol) und 36 mg 1 (0.16 mmol) in 0.6 ml Toluol wurden in einem dicht verschlossenen NMR-Röhrchen 2 h bei 50 °C unter ständiger 1H - und ^{11}B -NMR-Kontrolle gehalten. Da keine Veränderung festgestellt wurde, gab man eine kleine Spatelspitze $(PPh_3)_3R^4Cl$ hinzu und thermolysierte nochmals 2 h bei 80 °C. 1 lag danach unverändert vor.

b) Auf eine in einer Ampulle befindlichen Mischung von 2.0 mmol 1 und 33 mg (0.2 mmol) Diazo-bis-(isobutyronitril) in 3 ml Hexan wurden bei -78 °C ca. 2 ml (19 mmol) Me_3SiH kondensiert. Nach Abschmelzen und dreitägigem Erwärmen auf 60 °C war bis auf eine Dimerisation von 1 keine Umsetzung festzustellen.

c) Wie b), jedoch statt AIBN 0.16 g (0.2 mmol) $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$. Es erfolgte keine Reaktion.

Versuch 2.3: Dimethylchlorsilyl-tert.-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-hydrido-boryl)amin, 2.2

a) 0.3 g (3.2 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ wurden auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.71 g (3.2 mmol) 1 in 4.9 ml Toluol versetzt. Nach 5 min Rühren unter Trockeneiskühlung ließ man auf RT erwärmen. Das LM wurde i. Vak. abkondensiert und das zurückbleibende farblose Öl bei $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert; Ausb. 0.96 g (95 %) 2.2, Schmp. $25 - 26^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BClN}_2\text{Si}$ (316.80)

ber. C 56.87 H 10.82 N 8.84

gef. C 54.67 H 10.79 N 9.28

MS (RT, 70 eV, ^{11}B , ^{35}Cl): $m/e = 316$ (5 %, M^+); 301 (89 %, $\text{M}^+ - \text{Me}$);
258 (7 %, $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2$); 243 (100 %, $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$); 126 (13 %, $\text{tmpH}^+ - \text{Me}$);
69 (8 %, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1, 2.2 und 2.3

b) Zu einer Lösung von 3.0 mmol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (0.30 ml) und 33 mg (0.3 mmol) Hydrochinon in 5 ml Hexan wurde bei -78°C eine Lösung von 2.5 mmol 1 in 4 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde sofort ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen, das mit $\delta^{11}\text{B} = 35.5$, d, die quantitative Bildung von 2.2 anzeigte.

Versuch 2.4: Trichlorsilyl-tert.-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-hydrido-boryl)amin, 2.3

Zu 0.67 g (3.0 mmol) 1 in 4.6 ml Toluol wurde unter Eiskühlung in 20 min eine Lösung von 0.40 ml (0.54 g, 4.0 mmol) Silicochloroform in 6 ml Toluol getropft. Nach halbstündigem Rühren bei RT wurde das LM i. Vak. entfernt. Die anschließende Destillation (0.005 Torr/ $110 - 115^\circ\text{C}$) lieferte 0.66 g 2.3 (62 %), Schmp. 40°C .

$C_{13}H_{28}BCl_3N_2Si$ (357.64)

ber. C 43.66 H 7.89 N 7.83

gef. C 43.06 H 8.04 N 7.93

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{35}Cl): $m/e = 358$ (3 %, M^+); 343 (27 %, M^+-Me);
287 (100 %, $M^+-C_5H_{11}$); 126 (9 %, $tmpH^+-Me$); 109 (15 %, $tmp^+-C_2H_7$);
69 (64 %, $C_4H_7N^+$)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1, 2.2, 2.3

Versuch 2.5: Umsetzung von $tmpB \equiv NCMe_3$, 1, mit Trimethylgerman

In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurde die Lösung von 0.26 mmol 1 in 0.4 ml Toluol mit 0.1 ml (ca. 0.8 mmol) Me_3GeH versetzt. Das dicht verschlossene NMR-Röhrchen wurde unter 1H -NMR-Kontrolle 60 h bei 98 °C gehalten. Es tauchten keine neuen GeMe-Signale auf. Das ^{11}B -NMR-Spektrum verriet die langsame Bildung des Diazadiboretidins 2.

Versuch 2.6: Trimethylstannyl-tert.-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-hydrido-boryl)amin, 2.4

0.44 g (2.0 mmol) des Amino-imino-borans 1 in 4 ml Hexan wurden mit 1 ml (ca. 7 mmol) Me_3SnH versetzt. Nach 1 h bei 50 °C war die Umsetzung lt. ^{11}B -NMR-Spektrum quantitativ abgelaufen. Das LM und überschüssiges Zinnhydrid wurden bei 0.1 Torr entfernt. Das verbleibende farblose Öl (0.76 g, 98 %) erwies sich für die spektroskopischen Untersuchungen als rein genug. Destillationsversuche bei 10^{-1} und 10^{-4} Torr führten zur Isolierung von 1, Siedeber. bei 0.1 Torr: 100 - 140 °C, Ausb. 0.40 g (93 %).

$C_{16}H_{37}BN_2Sn$ (386.99)

ber. C 49.66 H 9.64 N 7.24

gef. C 49.43 H 9.31 N 7.21

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{120}Sn): $m/e = 223$ (1 %, M^+-SnMe_3); 208 (10 %, M^+-SnMe_4); 165 (2 %, Me_3Sn^+); 151 (9 %, Me_2SnH^+); 126 (25 %, $tmpH^+-Me$)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1, 2.2, 2.3

Versuch 2.7: Tri-n-stannyl-tert.-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-
hydrido-boryl)amin, 2.5

0.89 g 1 (4.0 mmol) und 1.32 ml (5.0 mmol) Bu_3SnH wurden in 10 ml Toluol-Lösung 2 h auf 60 °C erhitzt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte mit $\delta^{11}\text{B} = 39.6$ ppm quantitative Umsetzung an. Das LM wurde bei 10^{-3} Torr verjagt und das zurückbleibende farblose Öl destilliert. Nach Verwerfen eines kleinen Vorlaufs erhielt man zwischen 120 und 135 °C 0.23 g 2.5 (11 %), das mit etwa 10 % Bu_3SnH verunreinigt war. Der zähe, bräunliche Destillationsrückstand zeigte ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei 24.6 ppm.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1, 2.2 und 2.3

Versuch 2.8: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydridotitan-tert.-butyl-
(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid, 2.6

Auf 0.29 g (0.82 mmol) $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2$ wurden bei -78 °C 5 ml THF kondensiert. Nach vorsichtiger Zugabe einer vorgekühlten 1-Lösung (1.56 mmol) in 2.5 ml Toluol wurde das violette Reaktionsgemisch 10 h bei -78 °C gerührt. Dann ließ man die Lösung langsam auf RT erwärmen. Bei etwa -20 °C färbte sie sich gelb-bräunlich; ihr ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte mit einem Signal bei 26.0 ppm vollständige Umsetzung an. Das LM wurde i. Vak. verjagt und der zurückbleibende Feststoff in ca. 10 ml warmem Hexan umgelöst. Ausb. 0.35 g 2.6, (56 %), als hellbraunes Pulver, Zers. 140 °C (Schwarzfärbung).

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{BN}_2\text{Ti}$ (401.28)

ber. C 68.84 H 9.54 N 6.98

gef. C 66.29 H 9.01 N 6.45

MS (70 eV, 40 °C, ^{11}B , ^{48}Ti): $m/e = 401$ (8 %, M^+); 335 (4 %, M^+-Cp); 333 (5 %, $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_7$); 222 (2 %, I^+); 207 (16 %, I^+-Me); 179 (64 %, Cp_2TiH^+); 178 (39 %, Cp_2Ti^+); 126 (100 %, tmpH^+-Me); 69 (30 %, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$), u.a.

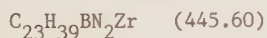
(15 eV, RT): $m/e = 401$ (69 %); 335 (23 %); 333 (21 %); 222 (18 %); 207 (10 %); 179 (96 %); 126 (100 %)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1

Versuch 2.9: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-zirkonium-tert.-butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-hydrid, 2.7

Zu einer Suspension von 0.375 g (1.69 mmol) Cp_2ZrH_2 in 10 ml Toluol wurde eine Lösung von 0.37 g (1.68 mmol) 1 in 3 ml Toluol getropft. Nach achttägigem lichtgeschützten Rühren war die Lösung fast klar geworden. Dem ^{11}B -NMR-Spektrum folgend hatte sich 1 zu mehr als 95 % in ein einheitliches Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 16.3$ ppm umgesetzt.

Durch Abfristen wurde wenig Feststoff entfernt. Langsame Abkühlung auf -20°C lieferte 0.54 g 2.7 (72 %) in farblosen Kristallplättchen vom Schmelzbereich $180 - 188^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung, Schwarzfärbung). 2.7 ist in Hexan unlöslich, in aromatischen Kohlenwasserstoffen mäßig löslich und zersetzt sich in Chloroform innerhalb 1 h.



ber. C 61.94 H 8.75 N 6.28

gef. C 58.35 H 8.24 N 6.10

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{90}Zr): $m/e = 442$ (47 %, $\text{M}^+ - \text{H}_2$); 427 (2 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_5$); 385 (100 %, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{14}$); 235 (17 %, Cp_2ZrMe^+); 220 (40 %, Cp_2Zr^+); 207 (11 %, $\text{1}^+ - \text{Me}$); 126 (3 %, $\text{tmpH}^+ - \text{Me}$); 69 (6 %, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$); u.a.
(15 eV, RT): $m/e = 442$ (100 %); 427 (2 %); 385 (57 %); 235 (3 %) 220 (7 %); 207 (12 %); 126 (6 %)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1, 2.2

Versuch 2.10: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-zirkonium-tert.-butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amid-chlorid, 2.8

Zu einer Suspension von 0.52 g $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (2.0 mmol) in 5 ml Toluol wurden 0.44 g 1 (2.0 mmol, in 5 ml Toluol) getropft. Nach 24 h lichtgeschütztem Rühren bei RT lag eine klare, farblose Lösung vor. Lt. ^{11}B -NMR-Spektrum waren 3 Produkte entstanden (30.2 ppm, ca. 15 %, 21.1 ppm, ca. 70 %, 18.4 ppm, ca. 15 %, kein 1). Nach Vertreiben des LM nahm man den festen Rückstand in wenig Methylenchlorid auf und fügte Hexan bis zur beginnenden Trübung zu. Das bei -15°C auskristallisierte $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (^1H , IR) wurde abgetrennt. Aus der Mutterlauge, auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt, erhielt man bei -78°C 0.4 g 2.8 (42 %), Schmp. 135°C , unter Zersetzung.

$C_{23}H_{38}BClN_2Zr$ (480.06)

ber. C 57.55 H 7.98 N 5.84

gef. C 55.02 H 7.81 N 5.64

Molmasse: 478 (massenspektrometrisch; ^{11}B , ^{35}Cl , ^{90}Zr), Zerfallsschema

Abb. 2.3 (Seite 18)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.1, 2.2

Nachfolgende Tabelle enthält die zu keiner Produktbildung (abgesehen von Dimerisation von 1 zu 2) führenden Reaktionen von Metallhydriden mit 1 sowie deren wichtigste Reaktionsparameter (äquimolare Umsetzungen, in Toluol, L = PPh_3).

Versuchs- nummer	Hydrid	Menge (mmol)	Reaktions- dauer	Reaktions- temp. ($^{\circ}C$)	Menge zurückge- wonnenes Hydrid
2.11	Cp_2TaH_3	0.38	30 h	65	/ ^a
2.12	L_4RhH	0.66	60 h	70	20 %
2.13	$L_3RuCl(CO)ClH$	0.36	6 d	RT	71 %
2.14	$L_3Ir(CO)H$	1.33	2 d	90	81 %

a: Ausbeute nicht bestimmt

2.15: Umsetzung von $tmpB \equiv NCMe_3$, 1, mit $trans-[PPh_3)_2Pt(H)Cl]$

0,57 g des Platinhydrids (0.75 mmol) und eine äquimolare Menge 1 (0.16 g) wurden in 5 ml Toluol 20 h bei $70^{\circ}C$ gehalten. Das farblose Hydrid ging dabei unter Rotfärbung in Lösung. Sämtliches Borimid 1 hatte sich zu einem Produkt mit $\delta^{11}B = 30.2$ ppm umgesetzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 25 ml Pentan überschichtet. Nach beendeter Diffusion waren 306 mg (57 %) eines roten Feststoffes (Schmp. $145 - 150^{\circ}C$) ausgefallen, bei dem es sich um einen $Pt(0)$ -Cluster handelt ⁶⁶⁾, s. u..

Das Filtrat wurde nach Abziehen des LM bei 10^{-3} Torr destilliert. Bei $60 - 65^{\circ}C$ gingen einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrten. Nach ^{11}B - und 1H -NMR-Daten lag $tmpB(Cl)N(H)CMe_3$ vor.

Bis-(triphenylphosphin)platin-(0) $(C_{36}H_{30}P_2Pt)_n$

ber. C 60.08 H 4.20

gef. C 57.88 H 4.42

δ^1H (CH_2Cl_2): 8.2 - 7.1 ppm (m, Ph); keine weiteren Signale

IR (KBr-Preßling): 3050 m, 1582 w, 1567 w, 1467 s, 1423 vs, 1302 w,
1178 w, 1116 w, 1092 s, 1063 w, 1023 w, 995 w,
738 s, 690 vs, 616 w, 531 s, 515 vs, 493 s

Versuch 2.16: tert.-Butylamino(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)bor(1+)-
tetracarbonylkobaltat, 2.9

Bei $-196^\circ C$ wurden ca. 4 mmol $HCo(CO)_4$ zu einer Lösung von 3.0 mmol (0.66 g) 1 in 10 ml Toluol kondensiert. Durch vorsichtiges Anheben aus dem Kältebad ließ man langsam auf $-78^\circ C$ erwärmen (auskondensiertes CO verdampfte, starke Gasentwicklung!), ersetzte das N_2 -Kältebad durch ein Trockeneis-Aceton-Gemisch und erwärmte binnen 2 h auf $-35^\circ C$. Bei dieser Temperatur begann ein farbloser Feststoff auszufallen, der sich an den ungekühlten Stellen des Reaktionskolbens rasch rosa, dann rot verfärbte. Beim Erreichen von $-10^\circ C$ wurde der Kolben wieder auf Trockeneistemperatur gebracht. Alle weiteren Operationen wurden unter Lichtschutz und unter $-20^\circ C$ vorgenommen. Nach dem Abfritten wurde das schwach rosa gefärbte pulvrige 2.9 mit 25 ml vorgekühltem Pentan gewaschen und anschließend 4 h bei 10^{-3} Torr getrocknet. Das in Kohlenwasserstoffen unlösliche 2.9 löst sich gut in Chloroform und Methylenchlorid; es ist unter Lichtabschluß einige Wochen bei $-20^\circ C$ haltbar.

IR ⁶⁷⁾ (CH_2Cl_2 , $-20^\circ C$): 3275 w, 2005 m, 1895 vs, 1564 w, 1538 w,
1410 m, 1170 w, 1055 w, 548 s, 295 vw, 270 w

$\delta^{59}Co$ (CD_2Cl_2 , $-20^\circ C$): + 3030 (1400 Hz)

Weitere NMR-Daten: Tab. 2.1 und 2.2

Versuche zu Kapitel 3

Versuch 3.1: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Siliciumtetrafluorid

- a) Difluorsilyl-bis(tert.-butyl-(fluoro-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)-boryl-amid), 3.1a

Ca 1,5 ml (2.5 g, 24 mmol) auskondensiertes Siliciumtetrafluorid ²²⁴⁾ wurden auf eine -196°C kalte Lösung von 3.0 mmol 1 in einem Lösungsmittelgemisch aus ca. 5 ml Pentan und 3 ml Hexan kondensiert. Dann ersetzte man das N_2 -Kühlbad durch ein auf ca. -90°C temperiertes Hexan/Pentan - Gemisch und rührte 0.5 h bei dieser Temperatur. Anschließend ließ man auf RT kommen und stellte ^{11}B -NMR-spektroskopisch vollständige Umsetzung fest (ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 25.4$). Nach Entfernen des LM i. Vak. und Aufnehmen einer Probe in C_6D_6 konnte NMR-spektroskopisch die Bildung zweier Produkte mit etwa gleichem Anteil festgestellt werden. Nach Umlösen des farblosen Öls aus 5 ml Hexan erhielt man bei -78°C 0.67 g (41 %) farbloses 3.1a, Schmp. 99°C .

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{Si}$ (548.44)

ber. C 56.94 H 9.92 N 10.22

gef. C 55.86 H 10.17 N 9.58

MS (15 eV, RT, ^{11}B , ^{28}Si): $m/e = 472$ (5 %, $\text{M}^+-\text{Me}_3\text{CF}$); 456 (17 %, $\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{F}$); 326 (8 %, $\text{M}^+-\underline{1}$); 311 (87 %, $\text{M}^+-\underline{1}-\text{Me}$); 126 (100 %, tmpH^+-Me) u. a.

IR (Nujol): $2800 - 1600\text{ cm}^{-1}$ bandenfrei

$\delta^{19}\text{F}$ (C_6D_6): -59.9 (2 F, BF); -109.9 (2 F, SiF, $^1\text{J}(\text{FSi}) = 225.8\text{ Hz}$)

$\delta^{29}\text{Si}$ " : -66.8 (t, $^1\text{J}(\text{SiF}) = 234 \pm 10\text{ Hz}$)

Weitere NMR-Daten: Tabelle 3.1 und 3.2

b) Trifluorsilyl-tert.-butyl-(fluoro-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)boryl-amid, 3.1b

Nach Abtrennung des festen 3.1a wurde das Filtrat i. Vak. eingengt und einer Kurzwegdestillation unterworfen. Bei 70 - 90 °C Ölbadtemperatur und 0.001 Torr erhielt man 0.36 g (37 %) farbloses 3.1b.

$C_{13}H_{27}BF_4N_2Si$ (326.26)

ber. C 47.86 H 8.34 N 8.59

gef. C 48.78 H 8.98 N 8.39

Molmasse: 326 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B , ^{28}Si)

IR (Film): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

$\delta^{19}F$ (C_6D_6): -74.0 (1 F, breit, BF); -136.4 ("d", 3 F, $^2J_{(FB)} = 4.9$ Hz,
 $^1J_{(FSi)} = 213.6$ Hz)

$\delta^{29}Si$ " : -86.1 (q, $^1J_{(SiF)} = 209 \pm 5$ Hz)

Weitere NMR-Daten: Tabelle 3.1 und 3.2

Versuch 3.2: Trichlorsilyl-tert.-butyl-(chloro-2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)boryl-amid, 3.2

Zu 0.51 g (0.34 ml, 3.0 mmol) Siliciumtetrachlorid in 10 ml Hexan wurden bei -78 °C 2.5 mmol 1 in 4 ml Hexan getropft. Nach Beendigung des Zutropfens ließ man die Lösung langsam RT erreichen. Das Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. hinterließ 0.92 g (98 %) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit, die sich NMR-spektroskopisch als einheitlich erwies. Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

$C_{13}H_{27}B Cl_4N_2Si$ (392.08)

ber. C 39.82 H 6.94 N 7.14

gef. C 43.09 H 8.99 N 7.57

IR (Film): 2800 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{35}Cl): $m/e = 243$ ($tmpB(Cl)NHCMe_3^+-Me$)

Spektroskopische Daten: Tab. 3.1 und 3.2

Versuch 3.3: Chlor-dimethylsilyl-tert.-butyl-(chloro-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid, 3.3

Zu 3.9 g (30 mmol) frisch destilliertem Dimethyldichlorsilan wurde eine Lösung von 6.1 mmol 1 in 10 ml Hexan getropft. Anschließend wurde 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit war die Umsetzung lt. ^{11}B -NMR (31.5 ppm) vollständig. LM und überschüssiges Silan wurden bei ca. 10 Torr abkondensiert (zu langes oder stärkeres Evakuieren führt zur Retrosplaltung in die Edukte!). Man erhielt 2.0 g (95 %) eines farblosen Öls, von dem wegen seiner großen Empfindlichkeit keine Elementaranalysen durchgeführt wurden.

IR (Film): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

NMR-Daten: Tab. 3.1 und 3.2

Versuch 3.4: Tribromsilyl-tert.-butyl-(bromo-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid, 3.4

Zu einer Lösung von 0.53 ml (1.46 g, 4.19 mmol) Siliciumtetrabromid in ca. 15 ml Hexan wurde unter Eiskühlung eine äquimolare Menge 1 in Hexanlösung getropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde auf etwa 1/4 Vol. eingeeengt. Durch langsames Abkühlen auf -78°C erhielt man 1.72 g (72 %) farbloses 3.4 vom Schmp. $85 - 89^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}$ (569.89)

ber. C 27.40 H 4.78 N 4.92

gef. C 27.74 H 5.19 N 5.22

Molmasse: 575 (kryoskopisch in Cyclohexan)

IR (Nujol): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

NMR-Daten: Tab. 3.1 und 3.2

Versuch 3.5: Trimethylsilyl-tert.-butyl-(isothiocyanato-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid, 3.5

Eine Lösung von 0.73 g (3.29 mmol) 1 in 10 ml Toluol wurde mit 0.6 ml (6.0 mmol) Trimethylsilyl-isothiocyanat versetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf 70 °C war die Umsetzung vollständig. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 10⁻³ Torr entfernt und das nichtflüchtige, farblose Öl in wenig Hexan gelöst. Durch Abkühlen auf -78 °C erhielt man 0.78 g (67 %) festes, bei RT zerfließendes 3.5.

Molmasse: 353 (massenspektrometrisch, M⁺, RT, 70 eV, ¹¹B, ²⁸Si, ³²S)

IR (Film): 2095 vs: ν_{N=C=S}

NMR-Daten: Tab. 3.1 und 3.2

Versuch 3.6: Trichlorgermyl-tert.-butyl-(chloro-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid, 3.6

Zur Lösung von 2.0 mmol 1 in 5 ml Hexan wurde bei -78 °C eine äquimolare Menge (0.23 ml) Germaniumtetrachlorid in ca. 2 ml Hexan getropft. Dabei kam es zur Ausfällung eines farblosen Feststoffes, der beim Auftauen in Lösung ging. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der ölige Rückstand aus ca. 3 ml Hexan umgelöst. Abkühlen auf -78 °C lieferte 0.38 g (43 %) 3.6 in farblosen Kristallen vom Schmp. 45 - 47 °C.

C₁₃H₂₇BCl₄GeN₂ (436.59)

ber. C 35.76 H 6.23 N 6.42

gef. C 36.85 H 6.65 N 6.26

Molmasse: 421 (massenspektrometrisch, M⁺-Me, 70 eV, RT, ¹¹B, ³⁵Cl, ⁷⁴Ge)

IR (Nujol): 2800 - 1500 cm⁻¹ bandenfrei

415 vs: ν_{Ge-Cl}

δ¹⁴N (CDCl₃): -250 (890)

Weitere NMR-Daten: Tab. 3.1 und 3.2

Versuch 3.7: Dichlormethylstannyl-tert.-butyl-(chloro-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid, 3.7

Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 1.06 g (4.42 mmol) Methylzintrichlorid in 10 ml Hexan wurde eine Lösung von 4.4 mmol 1 in 5 ml Hexan getropft. Nach Auftauen auf RT wurde auf ca. 5 ml eingengt. Abkühlen der Reaktionslösung auf -78°C lieferte 0.83 g (45 %) farbloses, extrem luftempfindliches 3.7 vom Schmelzpunkt $28 - 32^{\circ}\text{C}$.

IR (Nujol): $2800 - 1600\text{ cm}^{-1}$ bandenfrei
338 m: $\nu_{\text{as}} \text{Sn-Cl}$; 285 m: $\nu_{\text{s}} \text{SnCl}$

NMR-Daten: Tab. 3.1 und 3.2

Versuch 3.8: 1-Chlor-2-tert.-butyl-3,3,3-trichlor-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-4-azonia-3-stannata-spiro[3,5]-nonan, 3.8

Zu 0.38 ml (0.85 g, 3.25 mmol) Zinntetrachlorid in 10 ml Hexan wurde bei -78°C eine äquimolare Menge 1 in 5 ml Hexan getropft. Dabei kam es sofort zur Ausfällung eines farblosen, feinkristallinen Niederschlages. Nach Erwärmen auf RT fügte man die zum vollständigen Auflösen des Produktes bei 30°C nötige Hexanmenge (ca. 15 ml) hinzu. Durch langsames Abkühlen auf -78°C konnten 1.27 g (81 %) 3.8 in farblosen Kriställchen vom Schmp. $86 - 89^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{B Cl}_4\text{N}_2\text{Sn}$ (482.69)

ber. C 32.35 H 5.64 N 5.80

gef. C 33.62 H 5.92 N 5.10

IR (Nujol): $2700 - 1570\text{ cm}^{-1}$ bandenfrei
342 s: $\nu_{\text{as}} \text{SnCl}$; 312 m: $\nu_{\text{s}} \text{SnCl}$

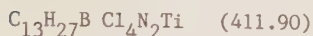
$\delta^{14}\text{N}$ (C_6D_6): -190 (450 Hz); -260 (400 Hz)

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{35}Cl , ^{118}Sn): $m/e = 260$ (3 %, SnCl_4^+); 243 (14 %, $\text{tmpB(Cl)NHCM}_3^+-\text{Me}$); 207 (100 %, $\text{1}^+-\text{Me}$) u. a.

weitere NMR-Daten: Tab. 3.4 und 3.5

Versuch 3.9: 1-Chlor-2-tert.-butyl-3,3,3-trichlor-5,5,9,9-tetramethyl-
2-aza-4-azonia-3-titanata-spiro[3,5]-nonan, 3.9

Eine Lösung von 0.34 ml (0.59 g, 3.1 mmol) Titanatetrachlorid in 10 ml Hexan wurde unter Trockeneiskühlung zu einer äquimolaren Menge 1 in Hexanlösung getropft. Bei der Zugabe fiel sofort ein gelber, flockiger Feststoff aus. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 10 min bei -78°C gerührt und dann auf RT erwärmt. Durch kurzfristiges (!) Erwärmen auf 35°C ging der Niederschlag in Lösung. Sodann wurde langsam auf -78°C abgekühlt und 0.92 g (74 %) des nadligen 3.9, Zers. 46°C (Braunfärbung), mit einer vorgekühlten Fritte isoliert.



ber. C 37.91 H 6.61 N 6.80

gef. C 37.86 H 7.11 N 6.18

IR (Nujol): $2500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bandenfrei

Molmasse: 406 (kryoskopisch in Benzol)

NMR-Daten: Tab. 3.4 und 3.5

Versuch 3.10: 1-Chlor-2-tert.-butyl-3,3,3,3-tetrachlor-5,5,9,9-tetra-
methyl-2-aza-4-azonia-3-niobata-spiro[3,5]-nonan, 3.10

0.93 g (3.44 mmol) frisch sublimiertes Niobpentachlorid wurden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und bei -78°C mit einer Lösung von 3.44 mmol 1 in einem Gemisch aus Toluol (5 ml) und CH_2Cl_2 (6 ml) innerhalb 1 h versetzt. Das Metallhalogenid ging mit einer leicht bräunlichen Färbung in Lösung. Nach Autauen auf RT ließ man noch 2 h rühren und frittete dann 0.2 g eines ungelösten farblosen Feststoffes ab. Das Filtrat zeigte nur ein Borsignal bei 30.3 ppm. Nach Vertreiben des LM i. Vak. blieb ein hellbräunliches Öl zurück, das nach einiger Zeit zu einem glasigen Feststoff erstarrte. Es wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und vorsichtig mit 15 ml Hexan überschichtet. Schon nach wenigen Stunden begann die Abscheidung eines leicht gelblichen kristallinen Feststoffes vom Schmp. 138°C (unter Zersetzung). Ausb. 0.84 g (49 %). Seine extreme Hydrolyseempfindlichkeit hatte schlechte Analysenergebnisse zur Folge.

$C_{13}H_{27}BCl_5N_2Nb$ (492.36)

ber. C 31.71 H 5.53 N 5.69

gef. C 25.44 H 5.27 N 4.79

IR (Nujol): 2800 - 1680 cm^{-1} bandenfrei

NMR-Daten: Tab. 3.4 und 3.5

Versuch 3.11: 1-Chlor-2-tert.-butyl-3,3,3,3-tetrachlor-5,5,9,9-tetra-methyl-2-aza-4-azonia-3-tantalata-spiro[3,5]-nonan, 3.11

Zu einer Lösung von 1.04 g (2.90 mmol) Tantalpentachlorid in 5 ml Toluol wurde bei $-78^{\circ}C$ die Lösung von 2.90 mmol 1 in 5 ml Toluol getropft. In der anschließend auf RT erwärmten gelben Lösung war ein gleichfarbiger, klebriger Feststoff suspendiert. Da die Umsetzung lt. ^{11}B -NMR vollständig abgelaufen war (29.0 ppm), wurde das LM i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in 15 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Abfritten von 0.53 g eines farblosen Pulvers (Zers. $131^{\circ}C$) wurde mit 15 ml Pentan überschichtet. Nach 1 Woche hatten sich 0.54 g (32 %) hell-gelblicher Kristalle von 3.11 abgeschieden; Zers. $96 - 98^{\circ}C$ (Schwarzfärbung). Es ist ähnlich empfindlich wie die Niobverbindung 3.10 und lieferte deshalb ebenfalls sehr unbefriedigende Analysenwerte.

$C_{13}H_{27}BCl_5N_2Ta$ (580.40)

ber. C 26.90 H 4.69 N 4.83

gef. C 18.41 H 3.43 N 3.63

IR (Nujol): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{35}Cl): $m/e = 323$ (12 %, $TaCl_4^+$); 243 (81 %, $tmpB(Cl)NHCMe_3^+-Me$); 109 (100 %, $tmp^+-C_2H_7$) u. a.

NMR-Daten: Tab. 3.4 und 3.5

Versuch 3.12: trans-{ di- μ -3,3,3',3'-chloro-1,1'-dichlor-2,2'-di-tert.-butyl-5,5,9,9,5',5',9',9'-octamethyl-2,2'-diaza-4,4'-diazonia-dipalladata-dispiro[3,5,3',5']dinonan}, 3.12

Die Umsetzung des Dibenzonitril-Palladiumdichlorid-Komplexes mit 1 wird bei der Darstellung von 3.19 (Seite 154) beschrieben. Nach Abfrühen von 3.19 wurde die Hexan-Mutterlauge auf ca. 4 ml eingengt und durch Abkühlen auf -78°C die Auskristallisation von 0.53 g (49 % bezogen auf eingesetztes PdCl_2) 3.12 mit einem Zersetzungspunkt von 145°C (Schwarzfärbung) bewirkt. Die dunkelroten Kristalle erwiesen sich als luftstabil.



ber. C 39.09 H 6.81 N 7.01

gef. C 41.34 H 7.70 N 6.83

IR (Nujol): $2800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bandenfrei

297 s: ν_{PdCl_b}

$\delta^{14}\text{N}$ (CDCl_3): -250 (730 Hz); -365 (800 Hz)

Weitere NMR-Daten: Tab. 3.4 und 3.5

Versuch 3.13: tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-zinn-(II)-chlorid(1/1), 3.13

0.46 g (2.43 mmol) Zinn(II)chlorid wurden in 5 ml Hexan suspendiert und mit der Lösung von 2.45 mmol 1 in 4 ml Hexan versetzt. 20-minütiges Erhitzen auf 60°C brachte sämtliches Zinnchlorid in Lösung. Durch langsames Abkühlen auf -15°C erhielt man 0.59 g (59 %) 3.13, farblose Kristalle, Schmp. 80°C .



ber. C 37.92 H 6.61 N 6.80

gef. C 35.93 H 6.27 N 6.52

IR (Nujol): 1854 s, 1798 vs: $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{B}=\text{N}$
 284 s; $\nu_{\text{s}} \text{SnCl}$; 267 s: $\nu_{\text{as}} \text{SnCl}$

MS (70 eV, 30 °C, ^{11}B , ^{35}Cl , ^{118}Sn): m/e = 412 (0.6 %, M^+); 397 (0.6 %, M^+-Me); 377 (2.1 %, M^+-Cl); 243 (18 %, $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{NHCMe}_3$); 222 (14 %, $\underline{1}^+$); 207 (100 %, $\underline{1}^+-\text{Me}$); 126 (15 %, tmpH^+-Me) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Versuch 3.14: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Me_2SnCl_2 zum Lewis-Säure-Base-Addukt 3.14

Zu einer Lösung von 0.92 g (4.2 mmol) Me_2SnCl_2 in 15 ml Toluol wurde bei 0 °C eine Lösung von 4.0 mmol 1 in 4 ml Toluol getropft. Nach einstündigem Rühren bei RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum mit $\delta^{11}\text{B} = 19.4$ ppm vollständige Umsetzung an. Nach Abkondensieren des LM i. Vak. wurde der ölige Rückstand in 15 ml heißem Hexan gelöst. Abkühlen auf 0 °C entfernte 35 mg (0.16 mmol) Me_2SnCl_2 (^1H -NMR, Schmp.) aus der Lösung. Bei -78 °C kristallisierten aus der auf 5 ml eingeeengten Mutterlauge 1.41 g (80 %) farbloses 3.14 aus, das mit einer vorgekühlten Fritte isoliert wurde, Schmp. 60 -62 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Sn}$ (441.85)

ber. C 40.78 H 7.53 N 6.34 Cl 16.05

gef. C 40.89 H 7.75 N 4.40 Cl 16.24

IR (Nujol): 2020 sh, 1985 s: $\nu_{\text{B}=\text{N}}$
 1854 m, 1800 s: $\nu_{\text{N}=\text{B}=\text{N}}$; 302 s: ν_{SnCl}

IR (Hexan): 2030 sh, 1985 s: $\nu_{\text{B}=\text{N}}$

Molmasse: 307 (kryoskopisch in Cyclohexan)

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Versuch 3.15: tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-zinn-
(IV)-bromid(1/1), 3.15

Zu einer Lösung von 2.57 g (5.9 mmol) Zinntetrabromid in 5 ml Toluol wurden bei -78°C innerhalb 1 h 3.91 mmol 1 in 20 mmol Toluol getropft. Nach Erwärmen auf RT wurde der schwach gelbliche, feinkristalline Niederschlag abgefrittet und mit Hexan nachgewaschen. Ausbeute 1.67 g (65 %) 3.15, Zers. 79°C (Braunfärbung).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BBr}_4\text{N}_2\text{Sn}$ (660.49)

ber. C 23.64 H 4.12 Br 48.39 N 4.24

gef. C 23.45 H 4.55 Br 48.55 N 4.16

IR (Nujol): 1848 s, 1818 sh, 1793 vs: $\nu_{\text{as N=B=N}}$
280 sh, 253 s, 229 vs: ν_{SnBr}

MS (15 eV, RT, ^{11}B , ^{80}Br , ^{118}Sn): $m/e = 440$ (7 %, SnBr_4^+); 357 (25 %, $(25 \%, \text{SnBr}_3^+)$); 287 (4 %, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{BrB}^+$); 222 (20 %, $\underline{1}^+$); 207 (100 %, $\underline{1}^+ - \text{Me}$) u. a.

Molmasse: 855 (kryoskopisch in Benzol)

Molare Leitfähigkeit: $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (Benzol)
 $7.26 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (CH_2Cl_2)

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Versuch 3.16: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Me_2SnBr_2 zum Lewis-Säure-Base-Addukt 3.1

0.92 g (2.98 mmol) Me_2SnBr_2 in 5 ml Toluol wurden bei RT mit der Lösung von 0.66 g (2.98 mmol) 1 in 5 ml Toluol versetzt. Nach 30 min Rühren wurde bei 10^{-2} Torr alles Flüchtige entfernt und der zurückbleibende Feststoff in ca. 30 ml warmem Hexan umgelöst. Nach Abkühlen auf -15°C fielen 1.05 g (67 %) 3.16, Schmp. $70 - 73^{\circ}\text{C}$ aus. Frisch hergestellte 3.16-Lösungen in Toluol oder Benzol zeigten ein $\delta^{11}\text{B}$ -Signal bei 9 ppm, in CDCl_3 lag es bei 17.9 ppm ($h_{1/2} = 405 \text{ Hz}$). Beim Stehenlassen einer verdünnten Lösung in Toluol verschob sich das Borsignal innerhalb 1 Woche nach 35.8 ppm. Es waren dann ^1H - und ^{13}C -spektroskopisch die Signale des Diazadiboretidins, 2, zu erkennen.

$C_{15}H_{33}BBr_2N_2Sn$ (530.75)

ber. C 33.95 H 6.27 N 5.28

gef. C 32.75 H 6.15 N 5.04

Molmasse: 324 (kryoskopisch, in Cyclohexan)

IR (Nujol): 1854 s, 1820 sh, 1797 vs: $\nu_{as} N=B=N$

280 w: ν_{SnBr}

IR (Toluol): 2040 sh, 1983 vs: $\nu_{B=N}$

1787 w: $\nu_{as} N=B=N$

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Versuch 3.17: Umsetzung von $tmpB=NCMe_3$, 1, mit SnI_4

1.14 g (1.82 mmol) Zinntetraiodid wurden in 5 ml Toluol suspendiert. Dazu tropfte man bei Eiskühlung 1.82 mmol 1 in 5 ml Toluol. Nach 30 min Rühren bei RT löste sich sämtliches SnI_4 . Von der Reaktionslösung wurden folgende Spektren erhalten:

δ^1H (Toluol): 1.37 (s, 9 H); 1.21 (s, 12 H)

$\delta^{11}B$ " : 5.9 (190 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 52.0 (C 8); 51.3 (C 1/5); 38.5 (C 2/4); 35.0 (C 9); 31.9 (C 6/7); 17.7 (C 3)

$\delta^{119}Sn$ " : -1758.5 (61 Hz)

IR (Toluol): 2040 sh, 1985 vs : $\nu_{B=N}$

Die Lösung wurde auf $-15^\circ C$ abgekühlt. Es fiel ein heterogenes Gemisch roter Kristalle (selektierter Kristall: Schmp. $315 - 8^\circ C$, SnI_4) und eines bräunlichen Pulvers (Zers. $150^\circ C$, Schwarzfärbung) aus. IR-Spektrum und Elementaranalyse beweisen, daß letzteres kein Iminoboran- SnI_4 -Addukt ist:

$C_{13}H_{27}BN_2I_4Sn$ (848.49)

ber. C 18.40 H 3.21 N 3.30

gef. C 2.75 H 0.63 N 0.26

IR (Nujol): keine stärkere Schwingung zwischen 4000 und 300 cm^{-1}

Versuch 3.18: tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-titan-
(IV)-bromid(1/1), 3.17

Bei -55°C wurde zu einer Suspension von 1.47 g (4.0 mmol) Titan-tetrabromid in 5 ml Hexan die Lösung von 4.0 mmol 1 in 7 ml Hexan innerhalb 2 h getropft. Dabei verschwand die gelbe Farbe des TiBr_4 zugunsten einer kräftigen Rotfärbung. Man ließ langsam auf RT erwärmen und 2 h bei dieser Temperatur rühren. Dann wurde die zur Lösung von 3.17 notwendige Menge Toluol zugegeben (ca. 25 ml). Abkühlen auf -20°C lieferte 2.1 g (89 %) zinnoberrotes kristallines 3.17, das bei 79°C unter Zersetzung (Schwarzfärbung) schmilzt. Es zersetzt sich in halogenierten Lösungsmitteln und ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen mäßig löslich. An Luft wird es zu einem weißen Pulver hydrolysiert.



ber. C 26.48 H 4.62 N 4.75

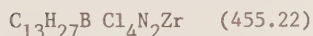
gef. C 26.08 H 4.85 N 4.42

IR (Nujol): 1824 m, 1770 sh, 1757 vs: $\nu_{\text{as N=B=N}}$

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Versuch 3.19: tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-zirkonium(IV)-chlorid, 3.18

0.77 g (3.30 mmol) frisch sublimiertes (10^{-4} Torr, 220°C) Zirkoniumtetrachlorid wurde in 10 ml Toluol suspendiert und bei Eiskühlung mit der äquimolaren 1-Menge in 6 ml Toluol versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch auf -15°C gekühlt. Durch Abfritten isolierte man 1.34 g (89 %) farbloses, pulveriges 3.18, Zers. $132 - 134^{\circ}\text{C}$. Es ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen und zersetzt sich in halogenierten Lösungsmitteln und Dimethylsulfoxid.



ber. C 34.30 H 5.98 N 6.15

gef. C 32.78 H 6.02 N 5.33

IR (Nujol): 1812 s, 1730 sh, 1754 vs: $\nu_{\text{N=B=N}}$

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Versuch 3.20: trans-[Dichlor-bis{tert.-butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-boryl)amid}palladium], 3.19

1.01 g (2.72 mmol) Palladiumchlorid-Benzonitril-Komplex in Toluol-Suspension wurden bei RT tropfenweise mit der Lösung von 5.5 mmol 1 in 10 ml Toluol versetzt. Dabei ging der Palladiumkomplex unter Rotfärbung in Lösung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neben unverändertem 1 (24 %) das Vorliegen von 3.12 (24.2 ppm) sowie eines Produktes mit sehr breitem Signal ebenfalls bei 24 ppm. Toluol und Benzonitril wurden bei 10^{-3} Torr entfernt und der Rückstand mit ca. 30 ml heißem Hexan in Lösung gebracht. Nach Abkühlen auf -15°C erhielt man 0.65 g (39 %) gelb-oranges 3.19, Zers. 138°C (Schwarzfärbung).

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (621.67)

ber. C 46.37 H 8.69 N 9.01

gef. C 50.12 H 8.81 N 8.73

Molmasse: 680 (kryoskopisch in Cyclohexan)

IR (Hostaflon): 1887 s, 1854 sh, 1824 vs: $\nu_{\text{as N=B=N}}$

331 s: ν_{PdCl_t}

IR (Toluol): 1883 s, 1845 sh, 1824 vs: $\nu_{\text{N=B=N}}$

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9 und 3.10

Die nachfolgende Tabelle enthält die zu keiner Produktbildung (abgesehen von Dimerisation von 1 zu 2) führenden Reaktionen von Metallhalogeniden mit 1 sowie deren wichtigste Reaktionsparameter (wenn nicht anders vermerkt, äquimolare Umsetzungen, L = PPh_3).

Versuchs- nummer	Halogenid	Menge <u>1</u> (mmol)	Lösungs- mittel	Reaktions- temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Reaktions- dauer
3.21	Me_2GeBr_2	2.0	Hexan	70	3 d
3.22 ^a	$\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$	2.5	Toluol	110	2 d
3.23	CpTiCl_3	3.65	Toluol/Hexan	85	20 h
3.24	Cp_2TiCl_2	1.0	Toluol	110	2 d
3.25	Cp_2ZrCl_2	1.0	Toluol	110	2 d
3.26	$\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$	0.17	C_6D_6	80	3 d
3.27	AuClL	0.63	CH_2Cl_2	40	5 d
3.28	$\text{RuL}_3\text{Cl}(\text{CO})\text{H}$	1.33	Toluol	90	2 d

a: Fünffacher Überschuß des Disilans

Versuch 3.29: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit VCl_3 zum Addukt 3.20

Eine Mischung aus 0.33 g (2.10 mmol) VCl_3 und einer äquimolaren Menge 1 wurde in 20 ml Methylenchlorid 3 Tage unter Rückfluß gehalten. Dabei färbte sich die Lösung tiefviolett. Nach der angegebenen Zeit wurde auf 1/2 Vol. eingengt und mit ca. 20 ml Hexan überschichtet. Nach zwei Tagen erhielt man 0.65 g (82 %) violette, extrem luftempfindliche Kristalle von 3.20, Schmp. 96 - 98 °C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{V}$ (379.48)

ber. C 41.15 H 7.17 N 7.38

gef. C 41.46 H 7.47 N 7.36

IR (Nujol): 2800 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{35}Cl): $m/e = 243$ ($\text{tmpB}(\text{Cl})\text{NHCMe}_3^+ - \text{Me}$)

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 29.1 (220)

Versuche zu Kapitel 4

Versuch 4.1: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Bis(1,3-diphenyl-imidazolidin-2-yliden) und Bis(1,3-dimethyl-imidazolidin-2-yliden)

0.755 g (3.85 mmol) des Dimethylderivates bzw. 0.70 g (1.57 mmol) der Diphenylverbindung wurden mit äquimolaren Mengen Borimid 1 in 10 ml Toluol zwei Tage auf 75 °C (70 °C) erhitzt.

In beiden Fällen beobachtete man ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch lediglich Dimerisierung des Iminoborans zum Diazadiboretidin 2.

Versuch 4.2: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-3,3,4,4-tetracyan-1,2-azaboretidin, 4.1

Zur Suspension von 0.256 g (2.0 mmol) Tetracyanethylen in 5 ml CH_2Cl_2 wurde die Lösung von 0.44 g (2.0 mmol) 1 in 3 ml Methylenchlorid getropft. Nachdem sich das TCNE nach einstündigem lichtgeschützten Rühren gelöst hatte, wurde die Lösung i. Vak. auf ca. 2 ml eingengt und mit ca. 5 ml Pentan überschichtet. Nach kurzer Zeit fielen 0.51 g (72 %) des farblosen, lichtempfindlichen 4.1, Zers. 50 °C (Schwarzfärbung) aus.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BN}_6$ (350.28)

ber. C 65.15 H 7.77 N 23.99

gef. C 65.26 H 7.87 N 22.07

Molmasse: 350 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, 35 °C, ^{11}B)

IR (Nujol): 2233 s, 2195 m, 2145 sh: $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 1.60 (9 H, CMe_3); 1.43 (12 H, breites s, tmp); 1.7-1.3 (m, 6 H, CH_2)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 32.5 (380 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 17.4 (C 3); 29.1 (C 9); 31.3/33.4 (C 6,7); 38.6 (C 2, 4); 49.0* (C 8); 52.7 (C 1, 5); 59.0* ($\text{C}-\text{N}$); 111.04/111.45 (C=N)

^{11}B -entkoppelt: 38.0 , B-C

Mit * versehene Angaben: relative Zuordnung nicht gesichert.

Versuch 4.3: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Acetylen

Durch die Lösung von 2.8 mmol 1 in 10 ml Toluol wurde zwei Stunden ein langsamer Acetylen-Strom geleitet (gereinigt durch Passieren einer auf -78°C temperierten Kühlfalle). Man ließ die Lösung 24 h bei RT unter Acetylenatmosphäre rühren. ^{11}B - und ^1H -NMR-spektroskopisch waren keine Hinweise auf eine Reaktion der beiden Komponenten zu erhalten.

Versuch 4.4: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Diphenylacetylen

Eine äquimolare Mischung aus 0.36 g (2.0 mmol) Diphenylethin und 0.44 g 1 in 10 ml Toluol wurden 24 h unter Rückfluß gehalten. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes ergab als einzige Reaktion die Dimerisierung des Iminoborans.

Versuch 4.5: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Propargylmethylether

0.55 g (2.5 mmol) 1 wurden mit einem vierfachen Überschuß (0.85 ml) Propargylmethylether in 10 ml Toluol drei Tage auf 80°C erwärmt. NMR-spektroskopisch war lediglich Dimerisierung des Iminoborans festzustellen.

Versuch 4.6: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit 1-Diethylamino-1-propin

Die Mischung aus 0.34 g (3.1 mmol) Aminoalkin und ebensoviel 1 (0.69 g) in 15 ml Hexan wurde drei Tage unter Rückfluß gehalten. Mit Ausnahme von ca. 30 % Dimerisation von 1 war NMR-spektroskopisch keine Veränderung festzustellen.

Versuch 4.7: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Dehydrobenzol

Zu 0.68 g mit I_2 aktivierten Mg-Spänen (2.8 mmol) wurden 2.5 mmol 1 in 10 ml eines Gemisches aus Toluol/THF (ca. 3:7) gegeben. Dazu tropfte man innerhalb 4.5 h bei Eiskühlung die Lösung von 0.473 g (0.29 ml, 2.70 mmol) o-Bromfluorbenzol in 10 ml THF. Dabei löste sich das Metall fast vollständig unter Bildung einer klaren, goldgelben Lösung auf. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte mit $\delta^{11}\text{B} = 33.3$ ppm ($h_{1/2} = 270$ Hz)

vollständige Umsetzung an.

Alles Flüchtige wurde bei 10^{-3} Torr entfernt und der Rückstand mit ca. 20 ml Hexan digeriert. Durch Abfritten wurde von unlöslichen Mg-Salzen befreit (0.527 g, 153 % für MgBrF) und das LM i. Vak. vertrieben. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das sich nach einiger Zeit in einen gelben Feststoff verwandelte. Eine Probe desselben in C_6D_6 zeigte nach wie vor ein Borsignal bei 33.0 ppm. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren waren wegen ihrer Signalvielfalt nicht mit einem einheitlichen Produkt zu vereinbaren. Kristallisationsversuche (u. a. aus Hexan, $-78^\circ C$) blieben erfolglos.

Versuch 4.8: Darstellung von tert.-Butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-methylpropiolato-boryl)amin, 4.2

Die Lösung von 0.252 g (0.25 ml, 3.0 mmol) Propiolsäureester und 0.66 g (3.0 mmol) 1 in 10 ml Toluol wurde 24 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit zeigte die gelblich gewordene Lösung ein Borsignal bei 24.8 ppm ($h_{1/2} = 260$ Hz). Nach Abkondensieren des LM i. Vak. erbrachte die Destillation bei 0.005 Torr/ $98 - 101^\circ C$ 0.67 g (73 %) des gelblichen, viskosen 4.2.

$C_{17}H_{31}BN_2O_2$ (306.26)

ber. C 66.67 H 10.20 N 9.15

gef. C 65.77 H 10.02 N 9.36

Molmasse: 306 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Film): 3440 w, ν_{N-H} ; 2195 m, $\nu_{C\equiv C}$; 1712 s, $\nu_{C=O}$

δ^1H (C_6D_6): 3.54 (s, breit, 1 H, N-H); 3.27 (s, 3 H, OMe); 1.45 (s, breit, 2 H, H 3); 1.41 (s, breit, 4 H, H 2, 4); 1.34 (12 H, tmp); 1.28 (9 H, CMe_3)

$\delta^{13}C$ " : 154.05 (s, C=O); 97.33 (s, $\equiv C-C=O$); 52.64 (s, C 1, 5); 51.73 (q, OMe); 49.50 (s, C 8); 38.07 (C 2, 4); 32.53 (C 6, 7); 32.48 (C 9); 16.36 (C 3)

" ^{11}B -entkoppelt: 116.82 (s, B-C)

$\delta^{11}B$ " : 25.1 (230 Hz)

$\delta^{14}N$ " : -230

Versuch 4.9: Darstellung von 3-tert.-Butyl-1-methoxy-6,7,8-tris(methylcarboxylato)-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1-oxa-3-aza-2-bora-bicyclo[3,3,0]octa-5,7-dien, 4.3

Zu 0.28 g Ester (2.0 mmol) in 6 ml Hexan wurden unter Rühren bei -78 °C langsam 0.44 g (2.0 mmol) 1 in Hexan zugetropft. Man ließ anschließend langsam auftauen, wobei ab -45 °C unter Gelbfärbung der Lösung Reaktion eintrat. Nach 12 h Rühren bei RT hatte die Lösung eine intensiv rote Farbe angenommen. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus heißem Hexan umgelöst. Man erhielt 0.36 g (71 %) gelboranges 4.3, Schmp. 98 - 100 °C.

$C_{25}H_{39}BN_2O_8$ (506.41)

ber. C 59.30 H 7.76 N 5.53

gef. C 59.38 H 8.04 N 5.38

IR (Nujol): 1740 s, 1720 s, 1705 s : $\nu_{C=O}$
1620 m, 1550 m : $\nu_{C=C}$

Molmasse: 506 (massenspektrometrisch, M^+ , 15 eV, 80 °C, ^{11}B)

δ^1H ($CDCl_3$): -15 °C: 3.86, 3.73, 3.68, 3.32 (4 s, je 3 H, OMe); 1.53 (9 H, CMe_3); 1.37, 1.27, 1.20, 1.11 (4 s, je 3 H, tmp); 1.6 - 1.2 (m, 6 H, CH_2)

" 76 °C: 3.67, 3.41, 3.40, 3.28 (OMe); 1.58 (CMe_3); 1.48, 1.28 (2 s, je 3 H, tmp); 1.11 (s, 6 H, tmp); 1.6 - 1.2 (m, CH_2)

$\delta^{11}B$ " : 34.0 (720 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 171.08, 165.92, 162.22, 161.31, 155.28 (C=O, C=C); 118.81, 109.58 (C=C); 102.26 (Allyl-C); 56.09 (s, C 8); 52.52, 52.00, 51.80, 51.64 (q, OMe); 52.32 (s, breit, C 1, 5); 38.57/38.31 (C 2, 4); 31.48, 30.93, 30.83 (C 6, 7); 30.93 (C 9); 18.02 (C 3)

Versuch 4.10: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Hexafluorbutin

Auf die Lösung von 4.0 mmol (0.88 g) 1 in 6 ml Hexan in einer Glasampulle wurden bei -78°C 2.1 ml (ca. 12 mmol) Hexafluorbutin kondensiert. Nach Abschmelzen der Ampulle ließ man auf RT erwärmen und das zweiphasige Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln 3 Tage stehen. Während dieser Zeit bildete sich ein homogenes gelbes Gel, das zur Entfernung des LM 3 h bei $40^\circ\text{C}/0.005$ Torr getrocknet wurde. Man erhielt 2.47 g eines gelben Pulvers, Zers. 180°C , das in Kohlenwasserstoffen und Chloroform nur mäßig löslich war. Im ^{11}B -NMR-Spektrum waren neben wenig 1 (ca. 20 %, der Anteil am Pulver ist aber wegen dessen schlechter Löslichkeit geringer!) breite Resonanzen zwischen 19 und 35 ppm zu erkennen. Auch die übrigen NMR-spektroskopischen Befunde (^1H , ^{13}C , ^{19}F) lassen auf ein vielkomponentiges Gemisch schließen. Aus den Analysendaten geht hervor, daß die Stöchiometrie des Produktes ca. 2.5 (Butin) : 1 (1) ist.

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BF}_{15}\text{N}_2$ (627.26)

ber. C 44.00 H 4.34 N 4.46

gef. C 42.22 H 3.84 N 5.18

IR (Nujol): 2030 sh, 1990 m : $\nu_{\text{B}=\text{N}}$
1773 s, 1700 s, 1670 s, 1650 sh : $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

Versuch 4.11: Darstellung von 3-tert.-Butyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxazaboretidin, 4.4

Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 3.0 mmol 1 in 15 ml Hexan wurde ca. 1 ml (27 mmol) monomeres $\text{CH}_2\text{O}^{(230)}$ kondensiert und bei der angegebenen Temperatur 1 h gerührt. Nach Auftauen auf RT zeigte die Borresonanz mit $\delta^{11}\text{B} = 27.4$ ppm vollständige Umsetzung an. Man frittete nach Verdünnen der Lösung mit 25 ml Hexan vom unlöslichen Polyoxymethylen ab, verjagte das Hexan i. Vak. und destillierte bei $49 - 52^\circ\text{C}/0.001$ Torr 0.68 g (90 %) des farblosen 4.4.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{BN}_2\text{O}$ (252.21)

ber. C 66.67 H 11.59 N 11.11

gef. C 67.11 H 12.00 N 13.65

Molmasse: 252 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Film): 2800 - 1550 cm^{-1} bandenfrei

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 4.61 (s, 2 H, OCH_2); 1.27 (12 H, tmp); 1.08 (9 H, CMe_3);
1.6 - 1.0 (m, 6 H, tmp- CH_2)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 26.2 (195 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 76.16 (CH_2O); 51.16 (C 1, 5); 49.32 (C 8); 40.13 (C 2, 4);
31.98 (C 6, 7); 30.11 (C 9); 18.60 (C 3)

$\delta^{14}\text{N}$ " : -265 (700 Hz); Schulter bei ca. -310

Versuch 4.12: Umsetzung von tmpB $\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Benzophenon

0.18 g Diphenylketon (1.0 mmol) und 0.22 g (1.0 mmol) 1 in 5 ml Toluol wurden 24 h auf 90 °C erhitzt. Mit Ausnahme der Bildung von Diazadiboretidin, 2 ($\delta^{11}\text{B}$ = 35.4 ppm) kam es zu keiner Reaktion.

Versuch 4.13: Darstellung von tert.-Butyl-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-(2"-methyl-oxyvinyl)boryl] amin, 4.5

0.88 g (4.0 mmol) 1 wurden in 5 ml (68 mmol) frisch über P_2O_5 destilliertem Aceton 2.5 h unter Rückfluß gehalten. Ein Bor-NMR-Spektrum zeigte dann mit $\delta^{11}\text{B}$ = 25.0 ppm vollständige Umsetzung an.

Nach Verjagen des LM i. Vak. blieb ein farbloses Öl zurück, das bei 0.001 Torr destilliert wurde. Zwischen 50 und 60 °C gingen 0.80 g (71 %) des zähflüssigen 4.5, n_D^{20} = 1.4655, über. Im Destillationskolben blieb eine geringe Menge einer bräunlichen, zähen Substanz zurück.

Da die spektroskopische Charakterisierung von 4.5 eindeutig ist, wurde auf die Anfertigung von Elementaranalysen verzichtet.

Molmasse: 280 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Film): 3450 w $\nu_{\text{N-H}}$; 1637 m $\nu_{\text{C=C}}$

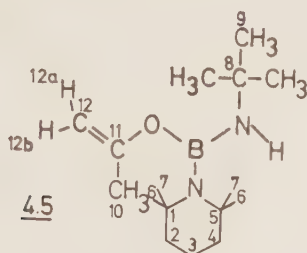
$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 4.60 (s, 1 H, H 12a); 4.12 (d, 1 H, $^4J(\text{HH})$: 1 Hz, H 12b)
2.86 (s, breit, 1 H, NH); 1.79 (d, 3 H, $^4J(\text{HH})$: 1 Hz, H 10); 1.6 - 1.0 (m, breit, 6 H, tmp- CH_2); 1.21 (s, 21 H, CMe_3 und tmp)

Berechnet für H 12a: 4.37; H 12b: 4.03 76)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 24.4 (175)

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6): 155.77 (C 11); 92.14 (C 12); 51.32 (C 1, 5); 48.53 (C 8);
39.32 (C 2, 4); 32.10 (C 9); 31.12 (C 6, 7); 23.15 (C 10);
18.27 (C 3)

Berechnet für C 11: 162.7; C 12: 75.8 ⁷⁶⁾



Versuch 4.14: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Phosgen

Bei -78°C wurden zur Toluol-Lösung von 3.0 mmol 1 3.9 mmol Phosgen in 2 ml Toluol getropft. Nach Auftauen auf RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum neben 5 % unverändertem 1 (5.3 ppm) ein Produktsignal bei 33.4 ppm ($h_{1/2} = 54$ Hz). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das zurückbleibende Öl bei 0.05 Torr destilliert. Zwischen 60 und 70°C gingen 0.49 g (77.4 %) einer in der Vorlage erstarrenden Flüssigkeit über, die als tmpBCl_2 identifiziert wurde:

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.44 (6 H, CH_2); 1.37 (12 H, Me)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 33.4 (55 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 56.61 (C 1, 5); 35.29 (C 2, 4); 31.46 (C 6, 7);
14.35 (C 3)

Versuch 4.15: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Benzophenon-N-methylimin

Eine äquimolare Mischung aus 0.482 g (2.47 mmol) Imin und 0.54 g 1 in 10 ml Hexan wurden 4 Tage unter Rückfluß gehalten. ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch war neben unverändertem 1 ca. 50 % Diazadiboretidin 2 zu beobachten.

Versuch 4.16: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2,4-bis(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)spiro[(1,2,4-azadiboretidin)-3,9'-fluoren]
4.6

1.35 g (4.30 mmol) (9-Fluorenyliden)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran), 4.33, wurden in 10 ml Toluol gelöst und mit der Lösung von 0.98 g (4.40 mmol) 1 in ebenfalls 10 ml Toluol versetzt. Nach 90 min Rühren bei RT war ^{11}B -spektroskopisch nur noch ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 38.8$ ppm zu erkennen. Nach Abkondensieren des Toluols i. Vak. lieferte die Umkristallisation des nichtflüchtigen, farblosen Rückstandes aus Hexan bei -78°C insgesamt 1.52 g (66 %) des farblosen 4.6 vom Schmp. $200 - 204^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{N}_3$ (537.45)

ber. C 78.22 H 9.94 N 7.82

gef. C 78.76 H 10.12 N 8.38

MS (70 eV, 40°C , ^{11}B): $m/e = 535$ (10 %, $\text{M}^+-2 \text{ H}$); 534 (32 %, $\text{M}^+-3 \text{ H}$); 480 (100 %, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$); 316 (15 %, $\text{tmpB}=\text{N}=\text{B}-\text{tmp}^+$); 300 (11 %, 4.33 ^+-Me); 207 (16 %, 1 ^+-Me); 126 (48 %, tmp^+-Me) u. a.

IR (Nujol): 2850 - 1500 bandenfrei

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 7.86 - 7.09 (m, 8 H, Ph); 1.76 (9 H, CMe_3); 1.5 - 1.0 (m, 6H $\text{tmp}-\underline{\text{CH}_2}$); 1.04, 0.61 (s, je 12 H, tmp)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 38.0 (590)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 152.4, 139.3, 124.9, 123.4, 122.7, 119.6 (Fluorenyl-Ph); 54.1 (C 8); 53.9 (C 1, 5); 37.1 (C 2, 4); 32.8, 32.7 (C 6, 7); 32.1 (C 9); 15.1 (C 3)

B-C: 63.8, breit

Versuch 4.17: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1 mit Azo-bis(isobutyronitril)

Eine äquimolare Mischung aus 0.33 g (2.0 mmol) AIBN und 0.44 g 1 in 5 ml Toluol wurde 3 d bei 90 °C thermolysiert. Man beobachtete ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch lediglich Dimerisierung des Iminoborans.

Versuch 4.18: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit N-Phenyltriazolindion zum Addukt 4.7

Zu 0.338 g (1.93 mmol) Triazolindion in 5 ml Toluol wurde bei Eiskühlung und Lichtschutz die äquimolare Menge (0.43 g) 1 in 10 ml Toluol getropft. Dabei ging das rote Imin unter Gelbfärbung in Lösung. Nach dreistündigem Rühren bei RT wurde das LM i. Vak. entfernt und durch 15 ml Hexan ersetzt, in dem das Produkt in der Wärme gut löslich ist. Durch Abkühlen auf -15 °C erhielt man 0.57 g (74.3 %) gelber, lichtempfindlicher Kristalle von 4.7, Zers. 79 - 81 °C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{BN}_5\text{O}_2$ (397.33)

ber. C 63.48 H 8.12 N 17.63

gef. C 60.78 H 8.28 N 17.14

Molmasse: 397 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, 30 °C, ^{11}B)

IR (Nujol): 1938 w ?; 1778 vs, 1706 m : $\nu_{\text{C=O}}$
1597 m, scharf, $\nu_{\text{C=C}}$

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 7.6 - 5.9 (m, 5 H, Ph); 1.34/1.21 (2 s, 12 H, tmp-Me);
0.87 (9 H, CMe_3); 1.5 - 1.1 (m, 6 H, CH_2)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 30.1 (400 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 156.85 (C=O); 133.46, 129.20, 129.07, 125.63 (Ph); 118.5 (C-Ph); 51.76 (C 1, 5); 51.34 (C 8); 39.35 (C 2, 4);
31.40/32.20 (C 6, 7); 30.49 (C 9); 17.00 (C 3)

Versuch 4.19: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Azodicarbonsäurediethylester zum Addukt 4.8

Zur Lösung von 0.47 ml (3.0 mmol) des Azoalkans in 5 ml Hexan wurde bei RT eine äquimolare Menge 1 in Hexanlösung getropft. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch gelblich. Dreistündiges Rühren führte zum vollständigen Umsatz der Edukte ($\delta^{11}\text{B} = 29.3$ ppm). Ein nach Entfernen des LM zurückbleibendes Öl wurde aus 5 ml Hexan bei -78°C kristallisiert. Abfritten bei dieser Temperatur lieferte 0.76 g (64 %) fahlgelbes 4.8 vom Schmp. 25 - 30°C .

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{BN}_4\text{O}_4$ (396.34)

ber. C 57.58 H 9.41 N 14.14

gef. C 56.21 H 9.38 N 13.26

Molmasse: 397 (kryoskopisch, Cyclohexan)

396 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Film): 1782 sh, 1764 : $\nu_{\text{C=O}}$

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 3.98, 3.85 (2 q, je 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 1.35 (12 H, tmp); 1.31 (9 H, CMe_3); 1.12, 0.80 (2 t, je 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.6 - 1.0 (m, 6 H, tmp- CH_2)

bis -40°C keine Aufspaltung des tmp-Me-Signals (in d^8 -Toluol)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 29.6 (500 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 162.99 (s, C=O); 116.59 (s, $\underline{\text{C}}\text{-Ph}$?); 63.97 (t von q, CH_2O); 60.10 (t von q, CH_2O); 51.42 (s, C 1, 5); 51.16 (s, C 8); 39.78 (C 2, 4); 31.81/31.72 (C 6, 7); 31.09 (C 9); 18.25 (t, C 3); 13.77 (q von t, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 13.67 (q von t, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

$\delta^{14}\text{N}$ " : + 170 (370 Hz); - 290 (700 Hz)

Versuch 4.20: Darstellung von 1-tert.-Butyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-4-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diazaphosphaboretidin, 4.9

0.78 g (3.52 mmol) 1 und eine äquimolare Menge Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-phosphan (0.973 g) wurden 2 h in benzolischer Lösung gerührt. Die Umsetzung war nach dieser Zeit quantitativ abgelaufen ($\delta^{11}\text{B}$: 24.7 ppm).

Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile bei 10^{-3} Torr wurde das farblose 4.9 aus ca. 5 ml Pentan bei -78°C kristallisiert. Ausb. 0.92 g (52 %), Schmp. 101 - 102 $^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{BN}_4\text{PSi}_3$ (500.75)

ber. C 52.77 H 10.87 N 11.19

gef. C 51.40 H 10.49 N 11.18

Molmasse: 500 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B , ^{28}Si)

IR (Benzol): 2800 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.50 (9 H, CMe_3); 1.42/1.40, 1.29 (12 H, tmp-Me); 1.7 - 1.0 (m, 6 H, CH_2); 0.42 (d, 9 H, $^4\text{J}(\text{HP})$: 3.4 Hz, H 10); 0.42* (d, 9 H, $^4\text{J}(\text{HP})$: 0.5 Hz, H10''); 0.37* (s, 9 H, H11)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 25.1 (240 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 52.63/51.58 (C 1, 5); 52.07 (d, $^2\text{J}(\text{CP})$: 8.9 Hz, C 8); 40.40/39.58 (C 2, 4); 33.20 (d, $^3\text{J}(\text{CP})$: 5.5 Hz, C 9); 31.08, 31.41, 32.04, 33.90 (C 6, 7); 18.83 (C 3); 5.67* (Si-C11); 5.07 (d, $^3\text{J}(\text{CP})$: 17.7 Hz, Si-C10); 3.81* (d, $^3\text{J}(\text{CP})$: 3.94 Hz, Si-C10')

$\delta^{31}\text{P}$ " : 92.10 (25 Hz)

Die mit * versehenen Zuordnungen sind nicht gesichert. Bezeichnung der Atome nach Abb. 4.9, Seite 82.

Versuch 4.21: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Methylthiocyanat

Die Lösung von 0.53 g (2.4 mmol) 1 und 0.22 g (3.0 mmol) Methylthiocyanat wurde 18 h in Hexanlösung unter Rückfluß gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich das Iminoboran 1 fast vollständig zum Diazadiboretidin 2 umgewandelt, das anhand seines Schmelzpunktes (235 - 238 °C) sowie ^1H - und ^{11}B -Daten identifiziert wurde.

Versuch 4.22: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Benzonitril

0.57 ml (5.6 mmol) Benzonitril und 0.44 g (2.0 mmol) 1 wurden in 10 ml Hexan drei Tage unter Rückfluß gehalten. Es trat lediglich Dimerisation zu 2 (Schmp., ^1H , ^{11}B -NMR) ein.

Versuch 4.23: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit 2-tert.-Butyl-phosphathin

0.30 g (3 mmol) $^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ und 0.56 g (2.5 mmol) 1 wurden drei Tage in Hexanlösung unter Rückfluß gekocht. Während man ^{11}B -NMR-spektroskopisch die langsame Bildung des Diazadiboretidins 2 beobachtete, lag das Phosphan unverändert vor ($\delta^{31}\text{P} = -68.1$ ppm). Aus der erkalteten Reaktionslösung ausgefallene farblose Kristalle (0.42 g, 75 %) wurden als 2 identifiziert.

Versuch 4.24: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, zum Isomerengemisch 4.10

a) 0.88 g (4.0 mmol) 1 und 1 ml (12.2 mmol) Cyclopentadien in 10 ml Toluol wurden 10 h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich 1 quantitativ zu einem Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 34.2$ ppm umgesetzt. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. lieferte die Vakuumdestillation bei 0.001 Torr/86 °C 0.88 g (76 %) farbloses 4.10, $n_D^{20} = 1.4968$.

b) 1.71 g (6.6 mmol) $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{NHCMe}_3$ in 15 ml Hexan wurden bei RT portionsweise mit 1.07 g (12.1 mmol) Natriumcyclopentadienid versetzt. Nach vierstündigem Rühren bei RT war die Umsetzung vollständig abgelaufen. Aufarbeitung wie unter a) führte zu 4.10.

$C_{18}H_{33}BN_2$ (288.29)

ber. C 74.99 H 11.54 N 9.72

gef. C 75.35 H 11.71 N 9.84

Molmasse: 288 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Film): 3410 w ν_{N-H}

1573 m $\nu_{C=C}$

δ^1H (C_6D_6): 6.8 - 6.3 (m, 3 H, Cp-Vin.); 3.94/3.82 (2 breite s, je 0.5 H, N-H); 3.03/2.80 (2 pseudo-d, je 1 H, Allyl- $\underline{CH_2}$); 1.26/1.20 (je 6 H, tmp); 1.10/1.07 (je 4.5 H, CMe_3); 1.7 - 1.3 (m, 6 H, tmp- $\underline{CH_2}$)

$\delta^{11}B$ " : 34.6 (270 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 139.10, 138.47, 138.13, 134.71, 133.3, 130.55 (d, C=C); 52.29/52.13 (s, C 1,5); 49.37 (s, C 8); 47.62/42.68 (t, Cp-Allyl); 39.38/38.94 (t, C 2,4); 33.29, 33.05 (q, C 6, 7, 9); 16.78/17.14 (t, C 3)

" ^{11}B -entkoppelt: 148.1/142.1 (C-B)

Versuch 4.25: Umsetzung von $tmpB \equiv NCMe_3$, 1, mit 1,4-Dicyanbuta-1,3-dien

Die Lösung von 0.18 g (0.8 mmol) 1 und 0.083 g (0.80 mmol) Dicyanbutadien wurde 24 h auf 70 °C erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte ein ^{11}B -NMR-Spektrum der dunkelbraunen Reaktionslösung ein symmetrisches Signal bei $\delta^{11}B = 30.5$ ppm ($h_{1/2} = 230$ Hz). 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bewiesen jedoch, daß das Produkt nicht einheitlich war. Die Abkondensation des Toluols i. Vak. hinterließ ein dunkelbraunes Öl, dessen auf -78 °C gekühlte Hexan-Lösung geringe Mengen eines braunen, flockigen Niederschlages lieferte, der lt. 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren ein Gemisch darstellte.

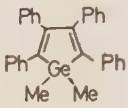
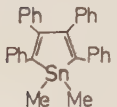
Versuchs- nummer	Dien	Menge <u>1</u> mmol	LM	Temperatur °C	Dauer
4.26a	2,3-dimethyl- buta-1,3-dien	2.04 ^f	Hexan	Rückfluß	20 h
4.26b	1,4-Diphenyl- buta-1,3-dien	1.90	Hexan	Rückfluß	24 h
4.26c	2,3-Dimethylfuran	0.30	Toluol	65	14 h
4.26d		0.15	Toluol	85	3 d
4.26e		0.12	Toluol	65	5 d

Tabelle 4.7: Sonstige Umsetzungen von $\text{tmpBN}\equiv\text{CMe}_3$, 1, mit 1,3-Dienen, die zu keiner Reaktion des Iminoborans mit dem Dien führten. (äquimolare Umsetzungen; f: 13-facher Überschuß des Diens).

Versuch 4.27: Darstellung von 3-tert.-Butyl-1-cyclohexyl-4-(cyclohexyl-imino)-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-diazaboretidin, 4.11

0.76 g (3.42 mmol) 1 und 0.72 g (3.5 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid wurden in Toluollösung (10 ml) 2 h auf 100 °C erhitzt. Die anschließende Aufnahme eines ^{11}B -NMR-Spektrums bewies vollständige Umsetzung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 10^{-3} Torr wurde das zurückbleibende Öl aus 5 ml Hexan bei -15 °C kristallisiert. Die Ausbeute an farblosem, bei 95 - 97 °C schmelzenden 4.10 betrug 1.20 g (82 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{BN}_4$ (428.52)

ber. C 74.99 H 11.54 N 13.07

gef. C 75.97 H 11.05 N 11.91

Molmasse: 428 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Hexan): 1695 s $\nu_{\text{C}=\text{N}}$

Spektroskopische Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.28: Darstellung von 1-tert.-Butyl-3-methyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-diazaboretidin-4-on, 4.12

Die Lösung von 0.57 g (2.55 mmol) 1 in 5 ml Hexan wurde bei RT mit 0.18 ml (3.0 mmol) Methylisocyanat versetzt und 1 h gerührt. Da ein nach dieser Zeit aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum vollständige Umsetzung anzeigte (35.1 ppm, $h_{1/2}$: 120 Hz), wurden LM und überschüssiges Isocyanat i. Vak. entfernt. Kristallisation des Rückstandes aus etwa 5 ml Hexan (-78 °C) lieferte 0.49 g (69 %) farblose Plättchen von 4.12, Schmp. 60 - 62 °C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{O}$ (279.24)

ber. C 64.52 H 10.83 N 15.05

gef. C 64.71 H 11.24 N 14.65

Molmasse: 279 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Nujol): 1785 vs $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

Spektroskopische Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.29: Darstellung von 1,3-di-tert.-Butyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-diazaboretidin-4-on, 4.13

0.59 g (2.67 mmol) 1 und 0.50 ml (4.2 mmol) tert.-Butylisocyanat wurden in Hexanlösung 1 h bei RT gerührt. Nach Abkondensieren flüchtiger Bestandteile i. Vak. erbrachte die Kristallisation des Nichtflüchtigen aus etwa 5 ml Pentan bei -78 °C 0.63 g (74 %) farbloses 4.13, Schmp. 118 - 120 °C.

$C_{18}H_{36}BN_3O$ (321.31)

ber. C 67.33 H 11.22 N 13.09

gef. C 63.33 H 11.40 N 13.19

Molmasse: 321 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Nujol): 1778 vs, 1664 vs : $\nu_{C=O}$

NMR-Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.30: Darstellung von 3-tert.-Butyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxaza-boretidin-4-on, 4.14

In eine Lösung von 1.55 g (7.0 mmol) 1 in 8 ml Benzol wurde unter kräftigem Rühren trockenes CO_2 (Feuchtigkeit durch Kühlen auf -70 °C entfernt) eingeleitet. Die Einströmgeschwindigkeit wurde dabei so gewählt, daß nur wenig Gas aus einem Überdruckventil (3 cm Paraffinsäule) entwich. Die Umsetzung war binnen 10 min beendet, erkennbar daran, daß sich nach Abstellen des Gasstromes kein Unterdruck einstellte. Nach Verjagen des Benzols i. Vak. wurde der feste Rückstand aus Pentan umgelöst. Ausb. 1.34 g 4.14 (72 %) vom Schmp. 72 - 73 °C.

$C_{14}H_{27}BN_2O_2$ (266.20)

ber. C 63.17 H 10.22 N 10.52

gef. C 63.31 H 10.43 N 10.45

MS (70 eV, RT, ^{11}B): m/e = 266 (1 %, M^+); 251 (3 %, M^+-Me); 152 (68 %, $tmpB=O^+-Me$); 126 (100 %, tmp^+-Me) u. a.

IR (Nujol): 1814 vs, $\nu_{C=O}$

NMR-Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.31: Darstellung von 3-tert.-Butyl-2-(2",2",6",6"-tetramethyl-1,3,2-thiazaboretidin-4-on, 4.15

Zu 1.30 ml (17.5 mmol) Carbonylsulfid, das bei -78°C kondensiert wurde, tropfte man unter Rühren eine -78°C kalte Lösung von 2.53 g (11.4 mmol) 1 in 20 ml Hexan. Nach einstündigem Rühren bei -78°C wurde in 2 h auf RT erwärmt. Das ^{11}B -Kernresonanzspektrum der Lösung zeigte danach vollständige Umsetzung an. Die Lösung wurde auf etwa 1/3 ihres Volumens eingeeengt. Bei -15°C ausgefallene Kristalle, 2.9 g (90 %) 4.15, zeigten einen Schmp. von 78°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{OS}$ (282.26)

ber. C 59.58 H 9.64 N 9.92

gef. C 57.68 H 9.55 N 9.60

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{32}S): m/e = 282 (13 %, M^+); 267 (44 %, M^+-Me); 207 (6 %, 1^+-Me); 183 (3 %, $\text{tmpB}=\text{S}^+$); 168 (100 %, $\text{tmpB}=\text{S}^+-\text{Me}$); 126 (10 %, tmp^+-Me) u. a.

IR (Nujol): 1760 vs, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

NMR-Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.32: Darstellung von 3-tert.-Butyl-2-(2",2",6",6"-tetramethyl-piperidino)-1,3,2-thiazaboretidin-4-thion, 4.16

Eine Lösung von 0.71 g (3.2 mmol) 1 in 5 ml Hexan versetzte man mit 0.4 ml Kohlendisulfid (6.0 mmol) und erhitze das Gemisch 8 h unter Rückfluß. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen erhielt man durch Umlösen des festen Rückstandes aus wenigen ml Pentan 0.9 g (95 %) 4.16, Schmp. $100 - 102^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{S}_2$ (298.32)

ber. C 56.37 H 9.12 N 9.39

gef. C 55.32 H 8.59 N 9.48

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{32}S): m/e = 298 (9 %, M^+); 283 (4 %, M^+-Me); 183 (8 %, $\text{tmpB}=\text{S}^+$); 168 (100 %, $\text{tmpB}=\text{S}^+-\text{Me}$); 126 (30 %, tmp^+-Me); 115 (11 %, $^t\text{Bu}-\text{NCS}^+$) u. a.

IR (Nujol): $2800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ bandenfrei

NMR-Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.33: Darstellung von 3-tert.-Butyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-selenazaboretidin-4-selenon, 4.17

Zu 0.2 g (1.18 mmol) CSe_2 in 5 ml Toluol fügte man unter Rühren rasch 2.9 ml einer 0.41 M 1-Lösung (1.19 mmol) in Toluol. Die zunächst gelbe Lösung nahm in wenigen Minuten eine tief rubinrote Farbe an. Nach 5 h Rühren unter Lichtausschluß wurde das Toluol i. Vak. abkondensiert und der Rückstand in wenig Hexan gelöst. Bei -15°C fielen zinnroter Kristalle von 4.17 aus (0.31 g, 68 %), Zers. 50°C (Gelbfärbung), Schmelze bei 65°C (fast farblos).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{Se}_2$ (392.13)

ber. C 42.85 H 6.89 N 7.14

gef. C 40.06 H 6.89 N 7.16

MS (70 eV, 40°C , ^{80}Se): $m/e = 163$ (100 %, $^t\text{BuNCS}^+$); 148 (13 %, $^t\text{BuNCS}^+ - \text{Me}$); 126 (72 %, $\text{tmpH}^+ - \text{Me}$); 69 (25 %, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$) u. a.

IR (Toluol): $2800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ bandenfrei

NMR-Daten: Tab. 4.4 und 4.5

Versuch 4.34: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Phenylisothiocyanat

0.56 g (2.5 mmol) 1 und 0.4 ml (4.0 mmol) Isothiocyanat wurden in 10 ml Toluol gelöst und 6 Tage bei RT gerührt. Nach dieser Zeit hatte sämtliches Iminoboran abreagiert (^{11}B -NMR). Es waren zwei Produkte mit $\delta^{11}\text{B} = 40.4$ (70 %) und 34.7 ppm (30 %) entstanden. Die gleichen Produkte bildeten sich auch bei zweistündigem Thermolysieren äquimolarer Mengen 1 und Phenylisothiocyanat in Toluol-Lösung bei 70°C .

Da kein Bestandteil aus Toluol oder Hexan auskristallisierte, wurde ein Destillationsversuch unternommen. Bei einer Ölbadtemperatur von $180 - 200^\circ\text{C}$ destillierten 57 mg einer farblosen Flüssigkeit, die laut ^1H - ^{13}C - und IR-Spektren vermutlich ein Gemisch aus PhNCS und $^t\text{BuN}=\text{C}=\text{NPh}$ darstellte. Der nichtflüchtige gelbliche Rückstand wurde mit heißem Hexan digeriert. Nach Abfritzen und Abkühlen auf -15°C fielen 96 mg (21%) fast farbloses $(\text{tmpBS})_2$, 7.2 (Kap.7.2.1), Schmp. $242 - 244^\circ\text{C}$, $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.61 (24 H); 1.35 (12 H); $\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 40.0 ppm, aus.

Versuch 4.35: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3, \underline{1}$, mit Hexaphenylcarbodiphosphoran

0.2 g (0.38 mmol) des Phosphorans und 0.11 g (0.49 mmol) 1 wurden in 5 ml Toluol 26 h auf 90 °C erhitzt. Nach dieser Zeit war der überwiegende Teil des Iminoborans zu 2 dimerisiert ($\delta^{11}\text{B}$: 35.4 ppm), während das ^{31}P -Kernresonanzspektrum mit $\delta^{31}\text{P}$: -3.82 ppm unverändertes Phosphoran anzeigte.

Versuche zu Kapitel 5

Versuch 5.1: tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-penta-carbonylchrom(0), 5.1

0.34 g (1.5 mmol) Chromhexacarbonyl und eine äquimolare Menge (0.33 g) 1 in 10 ml Toluol wurden in einem Quarzglasschlenkrohr 11 h bestrahlt. Unter zügiger Gasentwicklung bildete sich eine gelbe Lösung. Das Toluol wurde i. Vak. abkondensiert und durch 5 ml Hexan ersetzt. Abkühlen auf -15°C lieferte 0.51 g (82 %) gelboranges 5.1, Schmp. $87 - 89^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BCrN}_2\text{O}_5$ (414.23)

ber. C 52.19 H 6.57 N 6.76

gef. C 51.87 H 6.67 N 7.29

Molmasse: 407 (kryoskopisch, Cyclohexan)

IR (Hexan): 1987 s, 1945 vs, 1918 vs, 1905 vs : $\nu_{\text{C=O}}$

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 1.51/1.37 (12 H, tmp); 1.31 (9 H, CMe_3); 1.7 - 1.2 (m, 6 H, tmp)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 23.8 (540 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 221.36 (1 C=O); 216.3 (4 C=O); 54.03 (C 1, 5); 53.42 (C 8); 37.58 (C 2, 4); 33.15 (C 9); 32.61/29.91 (C 6, 7) 17.01 (C 3)

Versuch 5.2: tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran-penta-carbonylwolfram(0), 5.2

0.53 g (1.5 mmol) Wolframhexacarbonyl wurden mit der Lösung von 0.33 g (1.5 mmol) 1 in 6 ml Toluol versetzt und 30 h in einem Quarzschlenkrohr bestrahlt. Unter Gasentwicklung färbte sich die Lösung gelb. Das LM wurde i. Vak. entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in 20 ml heißem Hexan umgelöst. Ausbeute an 5.2: 0.79 g (96 %), Schmp. $115 - 118^{\circ}\text{C}$.

$C_{18}H_{27}BN_2O_5W$ (546.07)

ber. C 39.59 H 4.15 N 5.13

gef. C 40.82 H 5.34 N 5.14

Molmasse: 521 (kryoskopisch, Cyclohexan)

MS (70 eV, 55 °C, ^{11}B , ^{184}W): $m/e = 546$ (11 %, M^+); 518 (2 %, $M^+ - CO$);
222 (13 %, $\underline{1}^+$); 207 (100 %, $\underline{1}^+ - Me$); 126 (19 %, $tmpH^+ - Me$) u. a.

IR (Hexan): 2067 m; 1936 vs; 1917 vs; 1905 vs : $\nu_{C=O}$

1807 s, 1874 w : $\nu_{N=B=N}$

δ^1H (C_6D_6): 1.20/0.88 (12 H, tmp); 1.10 (9 H, CMe_3); 1.6 - 0.9 (m,
6 H, tmp)

$\delta^{11}B$ " : 26.3 (625 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 201.5 (1 C=O); 199.96 (4 C=O); 54.73 (C 8); 54.06 (C
1, 5); 37.52 (C 2, 4); 32.95 (C 9); 32.50/29.82 (C 6, 7);
16.98 (C 3)

Versuch 5.3: Umsetzung des Diazadiboretidins 2 mit Chromhexacarbonyl

0.465 g (2.05 mmol) Chromhexacarbonyl und 0.91 g 2 (2.05 mmol) wurden in 150 ml Hexan gelöst und unter starkem Rühren in einer Quarzglasumlaufapparatur 48 h bestrahlt. Man beobachtete dabei nur eine schwache Gasentwicklung und eine intensive Gelbfärbung der Lösung. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt, wobei ein gelber Feststoff zurückblieb. Durch Sublimation bei 50 - 60 °C/0.1 Torr erhielt man 0.35 g (75 %) $Cr(CO)_6$ (Schmp. 145 °C, unter Subl.; IR (Nujol): 1972 vs, $\nu_{C=O}$). Der Sublimationsrückstand enthielt nur ein borhaltiges Produkt, nämlich unverändertes 2 (symmetrisches ^{11}B -NMR-Signal bei 35.4 ppm).

Versuch 5.4: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Eisenpentacarbonyl

0.70 ml (5 mmol) Eisenpentacarbonyl und 0.56 g (2.5 mmol) 1 in 10 ml Toluol wurden 24 h in einem Quarzschlenkrohr bestrahlt. Die sich dabei bildenden gelborangen, glänzenden Blättchen ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Zers. 98 °C) wurden abgefritten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte neben 80 % unverändertem 1 (4.8 ppm) ca. 20 % eines Produktes mit $\delta^{11}\text{B} = 19.6$ ppm ($h_{1/2} = 310$ Hz). Das Filtrat wurde wiederum mit 5 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt und 24 h bestrahlt. Nach Abfritten des Niederschlages wurde der Cyclus noch ein drittes Mal durchlaufen. Das Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 19.6$ ppm lag danach mit rund 50 %iger spektroskopischer Ausbeute vor. Es konnte durch Kristallisation aus Hexan aber nicht rein erhalten werden.

Versuch 5.5: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1 mit Dirheniumdekacarbonyl

0.65 g (1.0 mmol) Dirheniumdekacarbonyl und eine äquimolare Menge 1 (0.22 g) in 10 ml Toluol wurden 48 h in einem Quarzschlenkrohr bestrahlt. Es bildete sich dabei eine rote Lösung. Das Iminoboran 1 lag, wenn man von geringfügiger Dimerisation zu 2 absieht, nach ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren unverändert vor.

Versuche zu Kapitel 6

Versuch 6.1: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Diphenyldiazomethan

Unter Lichtschutz wurde zu 1.07 g (5.52 mmol) Diphenyldiazomethan in 15 ml Hexan eine Lösung von 1.22 g (5.50 mmol) 1 in 9 ml Hexan getropft und 24 h bei RT gerührt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der unverändert purpurroten, klaren Lösung zeigte mit $^{11}\text{B} = 4.8$ ppm ausschließlich unverändertes 1 an.

Daraufhin wurde das Hexan entfernt und die zurückbleibende zähe Lösung des Diazomethans in 1 15 h lang photolysiert. Nach dieser Zeit hatte sie sich fast vollständig entfärbt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml Hexan digeriert und durch Abfritten von einem in Aceton und Methanol unlöslichen farblosen Feststoff (borfrei, Flammenprobe) befreit. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte, daß neben 90 % unverändertem 1 etwa 10 % Diazadiboretidin 2 vorlag.

Versuch 6.2: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Diazomethan

a) Zur auf -47°C gekühlten gelben Lösung von 0.21 g (5.0 mmol) Diazomethan in 8 ml THF wurde eine äquimolare Menge (1.11 g) 1 in Hexanlösung getropft. Da keine Anzeichen einer Reaktion bemerkt wurden, ließ man die Temperatur langsam ansteigen. Bei -32°C setzte gleichzeitig milde Gasentwicklung und Ausfällung eines farblosen, flockigen Niederschlages ein. Nach Erwärmen auf RT hatten sich 150 ml Gas (5.8 mmol) entwickelt und es konnten 90 mg eines farblosen, in den gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffs (6.4 mmol, 128 % für Polymethylen) isoliert werden. Die Reaktionslösung zeigte mit $\delta^{11}\text{B} = 4.8$ ppm unverändertes 1 an.

b) Eine Lösung von 0.56 g (2.5 mmol) 1 in 10 ml Hexan wurde bei RT auf einmal mit 3.0 mmol (0.13 g) Diazomethan in 5 ml THF versetzt. Unter stürmischer Gasentwicklung entfärbte sich die Reaktionslösung. Gleichzeitig bildete sich ein blasiges Polymer. Das Iminoboran lag nach 3 h Stehenlassen bei RT unverändert vor (^{11}B -NMR).

Versuch 6.3: Photochemische Umsetzung von 1 mit Dodekamethyl-cyclohexasilan

Eine Lösung von 2.0 g (5.73 mmol) $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$ und 1.27 g (5.7 mmol) 1 in 10 ml Toluol wurde in einem Quarzschlenkrohr unter gutem Rühren 24 h bestrahlt. Nach dieser Zeit war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Iminoboran mehr nachzuweisen. Dafür traten drei neue ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 16.0$ (300 Hz, 50 %); 35.7 (230 Hz, 40 %); 49.1 (170 Hz, 10 %) auf. Nach Abkondensieren des Toluols i. Vak. lieferte die Kristallisation eines farblosen, nichtflüchtigen Öls aus Hexan bei -78°C insgesamt 1.10 g (55 %) Cyclosilane. Bei der anschließenden Destillation des aus dem Filtrat erhaltenen Öls erhielt man bei $60 - 95^\circ\text{C}/0.001$ Torr zwei Fraktionen, insgesamt 0.70 g, eines teilweise kristallisierenden Produkts, in dem die Komponente mit $\delta^{11}\text{B} = 17.1$ ppm angereichert war (70 % nach Borspektrum).

Die stärksten Signale in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren waren:

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.18 (tmp-Me); 1.10 (CMe_3); 0.22 (SiMe_2)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 53.87 (C 8); 51.29 (C 1, 5); 38.16 (C 2, 4); 31.85 (C 6, 7); 26.67 (C 9); 17.75 (C 3); -1.73 (SiMe_2)

Der Destillationsrückstand zeigte ein breites, unsymmetrisches Borsignal bei 36 ppm, im Protonenresonanzspektrum waren im Bereich zwischen 1.5 - 1.0 ppm sehr breite, unspezifische Signale zu erkennen.

Versuch 6.4: Umsetzung des 7-Germanorbornadiens 6.10 mit $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1

a) 0.12 g (0.23 mmol) Germylenquelle 6.10 und eine äquimolare Menge (51 mg) 1 wurden in 0.4 ml Hexadeuterobenzol in einem NMR-Röhrchen gelöst. Man ließ 6.10 im auf 80°C beheizten Insert eines NMR-Gerätes zerfallen. Die Germaniummethylsignale von 6.10 bei $\delta^1\text{H} = 0.82$ und 0.15 ppm verschwanden, ohne daß sich ein neues, definiertes Produkt bildete. Vielmehr entstand ein flockiger Niederschlag von unlöslichem Polygerman. Das Iminoboran 1 wurde nach ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren nicht angegriffen.

b) In einem NMR-Röhrchen wurde eine äquimolare Mischung von je 0.12 mmol 7-Germanorbornadien und 1 in C_6D_6 5 h bestrahlt. Es fiel nur eine geringe Menge Niederschlag (Polygerman) aus, im 1H -NMR-Spektrum tauchte ein breiter Signalberg löslichen Polygermans zwischen 0.5 und 0.1 ppm auf. Das Iminoboran 1 lag nach 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren unverändert vor.

Versuch 6.5: 1-tert.-Butyl-4,4-bis(n^5 -cyclopentadienyl)-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1-aza-2-bora-4-titanacyclobutan,
6.1

0.49 g (2.36 mmol) Dimethyltitanocen im Gemisch mit 0.52 g (2.36 mmol) 1 in 10 ml Toluol wurden 20 h auf 80 °C erhitzt. Im Laufe der Reaktion verschwand die gelbe Farbe des Titaneduktes; es bildete sich eine tiefblaue Lösung. Dem ^{11}B -NMR-Spektrum zufolge hatte sich 1 vollständig zu einem Produkt mit $\delta^{11}B = 21.6$ ppm umgesetzt.

Das LM wurde i. Vak. entfernt und durch 5 ml Hexan ersetzt. Abkühlen auf -78 °C lieferte 0.79 g (81 %) blauschwarzer Kristalle von 6.1, Schmp. 144 °C.

$C_{24}H_{39}BN_2Ti$ (414.30)

ber. C 69.58 H 9.49 N 6.76

gef. C 64.06 H 9.33 N 6.29

Molmasse: 403 (kryoskopisch, in Cyclohexan)

MS (70 eV, RT, ^{11}B , ^{48}Ti): m/e = 414 (25 %, M^+); 399 (2 %, M^+-Me); 221 (4 %, $M^+-Me-Cp_2Ti$); 207 (11 %, 1 ^+-Me); 192 (9 %, $Cp_2TiCH_2^+$); 178 (100 %, Cp_2Ti^+); 126 (32 %, $tmpH^+-Me$); 113 (9 %, $CpTi^+$), u. a.

IR (Nujol): 2800 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

δ^1H (C_6D_6): 5.84 (10 H, Cp); 4.80 (2 H, $Ti-CH_2$); 1.29 (12 H, tmp); 1.22 (9 H, CMe_3); 1.5 - 1.1 (m, 6 H, tmp)

$\delta^{11}B$ " : 22.1 (265 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 111.90 (Cp); 56.38 (C 8); 51.09 (C 1, 5); 40.32 (C 2, 4); 34.12 (C 9); 32.16/32.20 (C 6, 7); 19.35 (C 3)

" ^{11}B -entkoppelt: 123.2 (CH_2-B)

Versuch 6.6: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Pentacarbonylchrom(methoxy-phenyl)carben

0.624 g (2.00 mmol) des Chromcarbenkomplexes und eine äquimolare Menge 1 (0.44 g) in 10 ml Toluol wurden vier Tage unter Lichtschutz bei RT gerührt. Es trat lt. ^{11}B -NMR-Spektrum keine Umsetzung ein ($\delta^{11}\text{B} = 4.8$ ppm), die Lösung veränderte ihre Rotfärbung nicht.

Versuch 6.7: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Pentacarbonylwolfram(methoxy-methyl)carben

Zur auf -40°C gekühlten Lösung von 1.185 g (3.10 mmol) Carbenkomplex 6.20 in 20 ml Pentan tropfte man eine äquimolare Menge 1 (0.69 g) in 5 ml Hexan. Nach vierstündigem Rühren bei -40°C entnahm man eine Probe der unverändert orangegefärbten Lösung für ein ^{11}B -NMR-Spektrum, das mit einem auf -20°C gekühlten Probenkopf registriert wurde. Es zeigte neben 70 % unverändertem 1 (4.0 ppm) die Bildung von 30 % eines Produktes mit $\delta^{11}\text{B} = 26.0$ ppm ($h_{1/2} = 190$ Hz) sowie eine Schulter bei ca. 30 ppm an. Beim Erwärmen auf RT verschwand das Iminoboran-Signal innerhalb von ca. 30 min. Im 64-MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum erschienen zwei deutlich getrennte Signale bei 35.5 (15 %, $h_{1/2} = 190$ Hz) und 26.0 ppm (85 %, $h_{1/2} = 130$ Hz). Zusätzlich erkannte man Schultern am Hauptsignal bei ca. 28 und 23 ppm.

Nach 15 h Rühren bei RT frittete man 0.16 g eines dunkelbraunen Pulvers ab, das in Methylenchlorid gut löslich ist. Seine NMR-Daten sind nachstehend aufgeführt.

$\delta^1\text{H}$ (CD_2Cl_2): 1.73, 1.67, 1.63, 1.44, 1.37, 1.25, 1.19, zusätzlich schwache Signale zwischen 4 und 0.8 ppm

$\delta^{11}\text{B}$ " : 29.5 (340 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 191.78 ($\text{W}(\underline{\text{CO}})_6$); 64.94; 38.46; 31.83; 31.48; 24.33; 16.83

IR (Nujol): 1970 vs : $\nu_{\text{C=O}}$	}	$\text{W}(\text{CO})_6$
575 vs : δ_{WCO}		
368 vs : $\nu_{\text{W-C}}$		

Das Filtrat wurde i. Vak. auf etwa 5 ml eingengt und langsam auf -78°C abgekühlt. Das dabei ausgefallene orangefarbene Produkt trennte man mit einer vorgekühlten Fritte ab und erhielt 0.69 g eines Gemisches aus 25 Mol-% 5.2 (13 %, bezogen auf 1) und 75 Mol-% unverändertem Carbenkomplex 6.20 (1.23 mmol, 40 %) (^a: Resonanzen durch Carbenkomplex 6.20, ^b: durch Addukt 5.2 verursacht):

$\delta^1\text{H}$ (d^8 -Toluol): 4.03^a (OMe); 2.60^a (Me); 1.47/1.19^b (tmp-Me); 1.41^b (CMe₃)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 25.3^b (500 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " (-23°C): 332.3^a (Cr=C); 203.7^a, 199.7^b, 197.4^a (C=O, Verhältnis 1 : 2.2 : 4.8); 69.72^a (OMe); 54.55^b (C 8); 53.81^b (C 1/5); 51.47^a (Me); 37.17^b (C 2/4); 32.95^b (CMe₃); 32.50/29.28^b (C 6,7); 16.93^b (C 3)

Das orangefarbene Filtrat wurde i. Vak. vom LM befreit. Nach Absublimieren (40°C , 0.01 Torr) von etwas Carbenkomplex 6.20 aus dem öligen Produkt ergab seine Destillation bei 0.01 Torr/ 70°C 0.30 g (1.20 mmol, 39 %, bezogen auf 1) des durch etwas mitsublimierten Carbenkomplex leicht orange gefärbten 6.2.

Molmasse: 254 (massenspektrometrisch, 70 eV, RT, ¹¹B)

IR (Film): 3456 w $\nu_{\text{N-H}}$

$\delta^1\text{H}$ (C₆D₆): 3.51 (3 H, OMe); 2.7 (s, breit, 1 H, NH); 1.29 (9 H, CMe₃); 1.15 (12 H, tmp); 1.7 - 1.1 (m, 6 H, tmp)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 25.8 (115 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 51.51 (q, OMe); 50.64 (s, C 1, 5); 48.26 (s, C 8); 40.72 (C 2, 4); 32.01 (CMe₃); 30.49 (C 6, 7); 19.10 (C 3)

Aus dem dunklen, zähen Destillationsrückstand erhielt man durch Kurzwegdestillation bei $140 - 150^{\circ}\text{C}$ /0.0001 Torr 0.22 g (0.47 mmol, 30 %, bezogen auf 1) des leicht bräunlich gefärbten, öligen 6.3:

$C_{28}H_{56}B_2N_4$ (470.40)

ber. C 71.49 H 12.00 N 11.91

gef. C 69.13 H 11.45 N 11.23

Molmasse: 468 (massenspektrometrisch, M^+-H_2 ; 70 eV, RT, ^{11}B)

IR (Film): 3440 w, 3395 m : ν_{N-H}

2700 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

Raman: 2125 $\nu_{C\equiv C}$

δ^1H (C_6D_6): 3.94 (s, breit, 2 H, NH); 1.35 (18 H, CMe_3); 1.28 (24 H, tmp); 1.7 - 1.1 (m, 12 H, tmp)

$\delta^{11}B$ ($CDCl_3$): 26.3 (510 Hz)

$\delta^{13}C$ " (1H -gek., ^{11}B -entk.): 118.9 (s, $\equiv C-B$); 52.2 (s, C 1,5); 49.4 (s, C 8); 40.0 (t, C 2, 4); 32.7 (q, C 9); 32.3 (q, C 6/7); 17.7 (t, C 3)

$\delta^{14}N$ " : -234 (1300 Hz)

Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Umlösen aus wenig Hexan bei $-78^\circ C$ 50 mg (7 %) fast farbloses Diazadiboretidin 2 ($\delta^{11}B$, $CDCl_3$: 35.8 ppm, Schmp. $222^\circ C$) erhalten.

Versuch 6.8: Pentacarbonylchrom-(methoxy- d_3 -methyl)carben, 6.20a

Aus 1.9 ml (4.35 g, 30 mmol) Trideuteromethyliodid und 0.45 g (65 mmol) flachgehämmertem Lithium dargestelltes CD_3Li wurde zur Suspension von 3.9 g (18 mmol) Chromhexacarbonyl in 100 ml Ether getropft. Nach Literaturvorschrift¹⁴⁵⁾ erhielt man 2.9 g (64 %) gelbes 6.20a, Schmp. $31^\circ C$.

δ^1H (C_6D_6): 3.79; ($CDCl_3$): 4.70 (OMe)

δ^2D (C_6D_6): 2.42; ($CDCl_3$): 2.94 (CD_3)

$\delta^{13}C$ (C_6D_6): 223.72 (1 C=O); 216.83 (4 C=O); 65.90 (breit, O- $\underline{CH_3}$)

" ($CDCl_3$): 223.3; 216.4; 66.8

Versuch 6.9: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Pentacarbonylchrom-(methoxy-methyl)carben, 6.20a

Analog wie in Versuch 6.7 erhielt man aus 1.63 g (6.5 mmol) Carbenkomplex und 1.44 g (6.5 mmol) 1 1.42 g eines 1:3 - Gemisches aus Addukt 5.1 und Carbenkomplex, 0.54 g (33 %) 6.2 und 0.43 g (28 %) 6.3.

Versuch 6.10: Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Pentacarbonylchrom-(methoxy-d₃-methyl)carben, 6.20a

Zu 0.89 g (3.5 mmol) 6.20a in 10 ml Hexan wurde bei -20 °C eine äquimolare Menge (0.78 g) 1 in 5 ml Hexan getropft. Nach 20 h Rühren bei RT wurde auf etwa 5 ml eingengt und 0.63 g eines 2:1 - Gemisches aus 6.20a und 5.1a (16 % für 5.1, 33 % unverändertes 6.20a) abgefrittet (mit ^a bezeichnete Daten beziehen sich auf 6.20a, ^b kennzeichnet das Addukt 5.1):

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{BCr}_2\text{D}_6\text{N}_2\text{O}_{12}$ (728.38)

ber. C 47.82 H 6.18 N 3.84

gef. C 44.56 H 4.72 N 2.74

MS (70 eV, RT, ¹¹B, ⁵²Cr) m/e = 414^b (1 %, M⁺); 345^b (5 %, M⁺-Me); 253^a (7 %, M⁺); 222^b (10 %, 1⁺); 220 (10 %, Cr(CO)₆⁺); 207^b (61 %, 1⁺-Me); 126^b (100 %, tmpH⁺-Me); u. a.

IR (Hexan): 2064^a m; 1987^{a,b} m; 1963^a s; 1948^b vs; 1918^b m; 1904^b m : $\nu_{\text{C=O}}$

$\delta^1\text{H}$ (CDCl₃, -20°C: 4.75^a (OMe); 1.48/1.33^b (tmp-Me); 1.29^b (CMe₃);

$\delta^2\text{D}$ " : 2.91^a (CD₃)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 28.5^b (750 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 223.2^a, 221.4^b, 216.3^a, 216.1^b (C=O); 67.6^a; 53.85^b; 53.30^b; 37.33^b; 33.07^b; 32.78^b; 29.69^b; 16.95^b

Anschließende Destillation bei 0.01 Torr/65 - 70 °C lieferte 0.28 g (31 %) 6.2a.

IR (Film): 2550 w $\nu_{\text{N-D}}$; berechnet: 2525

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 3.50 (3 H, OMe); 1.19 (9 H, CMe_3); 1.08 (12 H, tmp)

$\delta^2\text{D}$ " : 2.70 (breit, N-D)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 25.8 (160 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 51.28; 50.40; 47.83; 40.42; 31.77; 30.21; 18.73

Versuche zu Kapitel 7

Versuch 7.1: 2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dioxadiboretan, 7.1

a) Thermolyse in Substanz: 0.5 g (1.88 mmol) 4.14 wurden in einem 10-ml-Schlenkgefäß mit aufgesetztem Sublimationsfinger bei 0.001 Torr und 130 °C ersetzt. Innerhalb weniger Minuten sublimierten 0.2 g (64 %) 7.1. Eine C₆D₆-Lösung zeigte mit $\delta^{11}\text{B} = 28.6$ ppm reines 7.1 an. In einer nachgeschalteten Kühlfalle war tert.-Butylisocyanat nachweisbar ($\delta^1\text{H}$: 0.95 ppm, Nachweis durch Zumischen einer authentischen Probe). Der Sublimationsrückstand bestand im wesentlichen aus dem schwerer flüchtigen Boroxin 7.15, dessen Identität durch Vergleich mit bekannten spektroskopischen Daten gesichert wurde ($\delta^{11}\text{B} = 21.9$ ppm). Zers. 290 °C (Braunfärbung).

C₁₈H₃₆B₂N₂O₂ (334.12)

ber. C 64.71 H 10.36 N 8.38

gef. C 56.55 H 10.00 N 8.79

Molmasse: 334 (massenspektrometrisch, M⁺, RT, 70 eV, ¹¹B)

IR (Nujol): 2800 - 1550 cm⁻¹ bandenfrei

$\delta^1\text{H}$ (C₆D₆): 1.43 (12 H, Me); 1.32 (6 H, CH₂)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 28.2 (220 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 52.94 (C 1, 5); 40.85 (C 2, 4); 32.17 (C 6, 7); 17.01 (C 3)

b) Thermolyse in Toluol: Ca. 30 mg 4.14 in 0.4 ml Toluol in einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurde auf 75 °C erhitzt. Der Vierring zerfiel innerhalb ca. 15 h vollständig unter Bildung von drei Produkten ($\delta^{11}\text{B}$: 27.2 ppm, ca. 40 %, 7.1; 21.4 ppm, 55 %, 7.15, 6.9 ppm, ca. 5 %, ?).

c) Photolyse: Bei 15 °C wurde eine benzolische Lösung von 35 mg (0.10 mmol) 4.14 in einem NMR-Röhrchen mit UV-Licht bestrahlt. 4.14 zerfiel mit einer Halbwertszeit von ca. 30 h. Es entstanden die gleichen Produkte wie beim thermischen Zerfall ($\delta^{11}\text{B} = 23.6$, 7.1, ca. 60 %, 21.2, 7.15, ca. 35 %). Im ^1H -NMR-Spektrum wurde tert.-Butylisocyanat sowie das Dioxadiboretan 7.1 durch Zumischen authentischer Proben nachgewiesen.

Versuch 7.2: 2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dithiadiboretan, 7.2

a) Thermolyse in Xylol: Eine gelbe Lösung von 0.90 g (3.0 mmol) 4.16 in 20 ml Xylol war nach 2 h Kochen unter Rückfluß praktisch farblos geworden. Nach Abkühlen auf -15 °C fielen aus der Lösung 0.47 g 7.2 (85 %) in gut ausgebildeten Kristallen aus, Schmp. 245 - 246 °C. Vom Filtrat kondensierte man alles Flüchtige in eine Falle. Das ^1H -NMR-Spektrum wies ein Signal bei $\delta = 1.04$ von tert.-Butylisothiocyanat auf.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (366,24)

ber. C 59.03 H 9.91 N 7.91

gef. C 57.67 H 9.82 N 7.45

Molmasse: 366 (massenspektrometrisch, M^+ , 45 °C, 70 eV, ^{11}B , ^{32}S)

IR (Nujol): 2.800 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.59 (12 H, CH_3); 1.34 (6 H, CH_2)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 40.0 (210 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 57.02 (C 1, 5); 40.98 (C 2, 4); 33.23 (C 6, 7); 16.07 (C 3)

b) Photolyse: In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 50 mg 4.16 in 0.3 ml Benzol 15 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum mit einem einzigen Signal bei 40.4 ppm quantitative Zersetzung zu 7.2 an. $\delta^1\text{H} = 1.58$ s, 1.27 s (Tetramethylpiperidino-Gruppe), 1.04 (s, Me_3CNCS), Intensitätsverhältnis 12:6:9.

Versuch 7.3: 2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diselena-
diboretan, 7.3

a) Thermolyse in Substanz: 200 mg 4.17 (0.52 mmol) wurden in einem Schlenkgefäß 5 min bei 50 °C zersetzt. Das nun fast farblose Material wurde in 10 ml heißem Hexan gelöst. Langsames Abkühlen auf -15 °C führte zu 80 mg 7.3 (72 %), Schmp. 207 °C.

$C_{18}H_{36}B_2N_2Se_2$ (460.03)

ber. C 46.95 H 7.83 N 6.09.

gef. C 44.70 H 7.16 N 6.01

Molmasse: 462 (massenspektrometrisch, M^+ , 120 °C, 70 eV, ^{11}B , ^{79}Se)

IR (Nujol): 2800 - 1500 cm^{-1} bandenfrei

δ^1H ($CDCl_3$): 1.59 (12 H, Me); 1.34 (6 H, CH_2)

(C_6D_6): 1.61 (6 H, CH_2); 1.53 (12 H, Me)

$\delta^{11}B$ " : 34.9 (190 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 58.17 (C 1, 5); 40.69 (C 2, 4); 33.53 (C 6, 7); 15.81 (C 3)

b) Photolyse: 30 mg 4.17 in 0.4 ml Benzol wurden im NMR-Röhrchen bei 15 °C mit UV-Licht bestrahlt. 4.17 zerfiel dabei mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min zu 7.3: δ^1H (C_6H_6) = 1.57 s, 1.27 s (tmp-Rest), 0.69 s (Me_3CNCSe), Intensitätsverhältnis 12:6:9.

Versuch 7.4: Azido-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-trimethylsilyloxy-
boran, 7.4

0.79 g (2.97 mmol) 4.14 und 1.9 ml (1.73 g, 15 mmol) Trimethylsilylazid wurden in 20 ml Toluol 15 h bei 75 °C gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch quantitativ ein Produkt mit $\delta^{11}B$ = 21.4 ppm gebildet. Lösungsmittel und tert.-Butylisocyanat (δ^1H = 0.95 ppm) wurden bei 0.01 Torr/RT entfernt. Die anschließende Destillation bei 0.005 Torr lieferte zwischen 53 und 55 °C 0.44 g (43 %) des farblosen, öligen 7.4.

$C_{12}H_{27}BN_4OSi$ (282.27)

ber. C 51.06 H 9.64 N 19.85

gef. C 51.09 H 9.44 N 18.74

Molmasse: 267 (massenspektrometrisch, M^+-Me , 15 eV, RT, ^{11}B , ^{28}Si)

IR (Film): 2124 vs ν_{N_3}

δ^1H (C_6D_6): 1.46 (6 H, CH_2); 1.29 (12 H, tmp-Me); 0.22 (9 H, $SiMe_3$)

$\delta^{11}B$ " : 21.7 (165 Hz)

$\delta^{13}C$ " : 52.97 (C 1, 5); 37.52 (C 2, 4); 31.14 (C 6, 7); 15.50 (C 3); 2.0 ($Si-C$)

$\delta^{14}N$ " : -142.0 (95 Hz); -189.7 (135 Hz); -320 (ca. 1400 Hz)

$\delta^{29}Si$ " : -0.33

Versuch 7.5: Azido-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-trimethylsilylthio-
boran, 7.5

Die Lösung von 0.59 g (1.98 mmol) 4.16 und 1.3 ml (1.14 g, 10.0 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml Toluol wurde 15 h auf 105 °C erhitzt. Nach dieser Zeit war sämtliches Boretidin 4.16 zerfallen. Den 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren zufolge hatte sich zu etwa 60 % das Dithiadiboretan 7.2 und zu 40 % ein Produkt mit $\delta^{11}B = 28.5$ gebildet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 10^{-3} Torr/RT wurde das Vakuum auf 10^{-4} Torr erhöht und mittels einer Kurzwegdestillationsanlage destilliert. Bei 100 - 120 °C Ölbadtemperatur destillierten bzw. sublimierten gleichzeitig ein farbloses Öl und ein gelber Feststoff. Das Destillat wurde in 10 ml Pentan aufgenommen, auf -78 °C gekühlt und durch Abfritten von 9 mg Schwefel (14 %, Schmp. 111 °C) befreit. Nach Verjagen des LM bei 10^{-3} Torr blieben 0.16 g (27 %) reines, leicht gelbliches 7.5 zurück.

$C_{12}H_{27}BN_4SSi$ (298.33)

ber. C 48.31 H 9.12 N 18.78

gef. C 48.60 H 9.44 N 20.01

Molmasse: 266 (massenspektrometrisch, M^+ -S, 15 eV, RT, ^{11}B , ^{29}Si)

IR (Film): 2124 vs ν_{N_3}

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 1.63 (6 H, CH_2); 1.43 (12 H, tmp-Me); 0.23 (9 H, SiMe_3)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 28.1 (160 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 55.52 (C 1, 5); 37.89 (C 2, 4); 32.66 (C 6, 7); 15.13 (C 3); 3.75 (Si-C)

$\delta^{14}\text{N}$ " : -138.3 (85 Hz); -184.4 (160 Hz); -320 (sehr breit)

$\delta^{29}\text{Si}$ " : -8.56

Versuch 7.6: Photochemische Umsetzung von 4.14 mit Trimethylsilylazid

37 mg (0.14 mmol) 4.14 und 50 mg (0.42 mmol) Trimethylsilylazid in 0.3 ml Benzol wurden 15 h mit UV-Licht bestrahlt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtete man hauptsächlich drei Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 26.7$, 55 %; 21.9, 25 %; 5.0, 20 %.

Versuch 7.7: Photochemische Umsetzung von 4.16 mit Trimethylsilylazid

0.69 g Thiaboretidinthion 4.16 (2.4 mmol) und 0.92 g (8.0 mmol) Trimethylsilylazid in 8 ml Toluol wurden in einem Quarzschlenkrohr 24 h mit UV-Licht bestrahlt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein sehr breites, unsymmetrisches Signal mit Maxima bei 40.3 und 27.1 ppm. ^1H -NMR-spektroskopisch waren mindestens fünf neue Me_3Si -Signale zu beobachten; zwischen 1.8 und 1.0 ppm lag eine nicht interpretierbare Signalfülle. Nach Abkondensieren des LM i. Vak. ergab eine Destillation bei 10^{-3} Torr, 50 - 110 °C wenige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, deren unübersichtliche, viellinige NMR-Spektren auf ein Substanzgemisch hinwiesen.

Versuch 7.8: Umsetzung von 7.1 mit Trimethylsilylazid

82 mg 7.1 (0.25 mmol) und 0.32 ml (0.28 g, 2.42 mmol, 5-facher Überschuß) Trimethylsilylazid in 2 ml Benzol wurden 24 h auf 80 °C erhitzt. ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch war keine Veränderung festzustellen.

Versuch 7.9: Umsetzung von 4.14 mit Diphenylketon

0.55 g (2.07 mmol) 4.14 und 0.75 g (4.14 mmol) Diphenylketon in 10 ml Toluol wurden 15 h bei 70 °C thermolysiert. Nach dieser Zeit konnte man im ^{11}B -NMR-Spektrum drei Signale (27.4, 21.0 und 6.4 ppm) erkennen. Nach Verjagen des LM i. Vak. wurde das Nichtflüchtige in 10 ml warmem Hexan gelöst und auf -15 °C gekühlt. Man erhielt 0.52 g (69 %) unverändertes Keton (Schmp. 46 - 48 °C, ^1H -NMR: nur Ph).

Versuch 7.10: Umsetzung von 4.14 mit Aceton

25 mg (0.09 mmol) 4.14 in 0.3 ml C_6D_6 wurden in einem NMR-Röhrchen mit 15 μl (0.2 mmol) Aceton versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen bei RT hatte sich quantitativ ein Produkt mit $\delta^{11}\text{B} = 17.9$ gebildet.

Versuch 7.11: Umsetzung von 7.1 mit Aceton

0.25 g (0.75 mmol) 7.1 und 0.55 ml (7.5 mmol) Aceton wurden in 5 ml Toluol gelöst. Da bei RT innerhalb 2 h keine Umsetzung stattfand, wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß gehalten. Nach dieser Zeit hatte fast sämtliches Dioxadiboretan 7.1 zu zwei Produkten mit $\delta^{11}\text{B} = 21.9$ (400 Hz) und 16.8 (190 Hz), Intensitätsverhältnis ca. 1:1, abreagiert.

Versuch 7.12: Umsetzung von 4.16 mit Aceton

In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurden 36 mg (0.12 mmol) 4.16 in 0.4 ml (9 mmol) frisch über P_2O_5 destilliertem Aceton gelöst. Obwohl sich die gelbe Farbe der Lösung nicht änderte, zeigten die NMR-Spektren, daß 4.16 vollständig abreagiert hatte: $\delta^{11}\text{B} = 25.0$ (125 Hz); $\delta^1\text{H} = 1.87, 1.72, 1.44$.

Versuch 7.13: 2,4-Bis(2",2",6",6"-tetramethylpiperidino-urethan)-
1,3,2,4-dioxadiboretan, 7.6

0.38 g (1.80 mmol) tmpBCl_2 und 0.52 g (0.56 ml, 1.80 mmol) Bis(triethylsilyl)carbonat in 5 ml Toluol wurden 24 h bei RT gerührt. Die Lösung verfärbte sich leicht gelblich und es war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein tmpBCl_2 mehr nachzuweisen. Alles Flüchtige wurde bei 0.01 Torr/RT in eine Kühlfalle abkondensiert und anschließend fraktioniert destilliert. Bei 70 °C/200 Torr erhielt man 0.15 g (38 %) einer farblosen Flüssigkeit, die als Et_3SiCl identifiziert wurde (in C_6D_6 : $\delta^{13}\text{C} = 6.65, 7.57$; $\delta^{29}\text{Si} = 35.93$; charakteristisches ^1H -NMR). Der nichtflüchtige feste Rückstand wurde in 5 ml warmem Hexan umgelöst. Beim Abkühlen auf -15 °C kristallisierten 0.13 g (46 %) nadeliges 7.6, Schmp. > 350 °C.

MS (70 eV, RT, ^{11}B): $m/e = 378$ (2 %, $\text{M}^+ - \text{CO}_2$); 363 (100 %, $\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{Me}$); 319 (31 %, (7.1 $^+$ -Me); 279 (13 %, ?); 126 (80 %, $\text{tmpH}^+ - \text{Me}$); 109 (40 %, $\text{tmp}^+ - \text{C}_2\text{H}_7$); 69 (53 %, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$)

Molmasse: 365 (kryoskopisch, in Cyclohexan)

IR (Nujol): 1780 vs $\nu_{\text{C=O}}$

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 1.40 (6 H, CH_2); 1.35 (12 H, Me)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 21.3 (290 Hz)

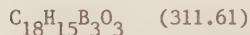
$\delta^{13}\text{C}$ " : 143.57 (C=O); 53.06 (C 1, 5); 37.58 (C 2, 4); 31.96 (C 6, 7); 15.4 (C 3)

7.6 entsteht auch bei analoger Umsetzung des Silylkohlensäureesters mit tmpBBr_2 ¹⁹⁸.

Das Dioxadiboretan übersteht 24 h Bestrahlung mit UV-Licht (in C_6D_6) ebenso unverändert wie dreitägige Thermolyse bei 80 °C.

Versuch 7.14: Umsetzung von Dihydroxyphenylboran mit Phosgen

Zu einer Lösung von 25 mmol Phosgen und 7.0 ml (5.1 g, 50 mmol) Triethylamin in einem Gemisch aus 10 ml Toluol und 20 ml Diethylether wurde bei -78°C die Lösung bzw. Suspension von 3 g (24.7 mmol) Benzolboronsäure in 50 ml Ether getropft. Nach 3 h Rühren bei Trockeneistemperatur ließ man langsam auf RT erwärmen. Bei -35°C setzte Gasentwicklung ein, die nach zweistündigem Rühren bei RT (aufgesetzter Trockeneiskühler!) insgesamt 400 ml (17.9 mmol) CO_2 ergab. Nach 12 h Rühren bei RT wurden 7.28 g (53 mmol, 106 % für $\text{Et}_3\text{NHC1}$) abgefrittet. Das gelbliche Filtrat wurde zur Trockne eingeengt und in 5 ml Toluol umgelöst. Abkühlen auf -15°C lieferte 1.60 g (5.1 mmol, 62 %) farblose Nadeln von Phenylboroxin 7.7, Schmp. 222°C .



ber. C 69.38 H 4.81

gef. C 68.09 H 5.18

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 8.0 - 6.9 (Ph)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 30.3 (600 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 135.58, 132.53, 127.96

IR (Nujol): 2800 - 1620 cm^{-1} bandenfrei

1600 s, scharf $\nu_{\text{CC}_{\text{ar}}}$

Versuche zu Kapitel 8

Versuch 8.1: 2-Dimethylhydridogermyl-1,3,2-benzodioxaborolan, 8.1

1.0 g (1.7 mmol) 7-Germanorbornadien 6.10 und 1.3 ml (10.0 mmol) Catecholboran in 10 ml Toluol wurden 15 h bei 70 °C thermolysiert. Nach Abkondensieren des LM bei 0.1 Torr/RT wurde der Rückstand mit 30 ml Hexan digeriert und nach Abkühlen auf -15 °C durch Abfritten von 1.4 g (82 %) farblosem Tetraphenyl-naphthalin befreit. Das Filtrat wurde nach Verjagen des Hexans i. Vak. einer Destillation bei 10⁻³ Torr unterworfen. Bei einer Ölbadtemperatur von 80 - 90 °C gingen 0.30 g (79 %) des farblosen, extrem luftempfindlichen Öls 8.1 über, das lt. ¹¹B-NMR-Spektrum mit ca. 10 % Catecholboran verunreinigt war.

Molmasse: 224 (massenspektrometrisch, M⁺, RT, 70 eV, ¹¹B, ⁷⁴Ge)

IR (Hexan): 1995 m ^v_{Ge-H}

$\delta^1\text{H}$ (C₆D₆): 7.1 - 6.7 (m, 4H, Ph); 3.85 (m, 1 H, GeH); 0.37 (d, 6 H, ³J(HH) = 4.2 Hz, GeMe)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 37.3 (150 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 148.55 (s, i-C_{ar}); 123.12 (d v. d, o-C_{ar}); 112.82 (d v. t, m-C_{ar}); -7.13 (q, ¹J(CH) = 127.5 Hz, GeC)

Versuch 8.2: Umsetzung von Bis-9-borabicyclo[3,3,1]nonan mit Dimethylgermylen

11 mg (0.09 mmol) 9-BBN und 50 mg 6.10 (0.09 mmol) wurden in C₆D₆-Lösung in einem 5-mm-NMR-Röhrchen bei 80 °C thermolysiert. Nach wenigen Minuten kam es zur Ausfällung eines Schleiers von Polygerman. Während man im ¹H-NMR-Spektrum das langsame Verschwinden der 6.10-Methylsignale bei 0.87 und 0.18 ppm und die Bildung eines breiten Signalberges zwischen 0.7 und 0.1 ppm beobachtete, änderte sich das ¹¹B-NMR-Spektrum nicht (ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ = 4.8 ppm).

Versuch 8.3: Umsetzung von Tetramethylpiperidino-bordihalogeniden,
tmpBX₂ (X = F, Cl, Br), mit Dimethylgermylen

Äquimolare Mengen der Aminobordihalogenide und des 7-Germanorbornadiens 6.10 wurden in C₆D₆-Lösung in 5-mm-NMR-Röhrchen bei 75 °C thermolysiert. In allen Fällen kam es nicht zu einer Reaktion des Dimethylgermylens mit der Borspezies, vielmehr bildete sich Polygerman, während die Borverbindungen unverändert vorlagen.

Versuch 8.4: 4-Chlor-2,2,3,3,4,4-hexamethyl-trigermano-(2",2",6",6"-tetramethylpiperidino)boran, 8.2

5.00 g (9.35 mmol) 6.10 und 2.44 g (13 mmol) Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 8.6 wurden in 100 ml Toluol gelöst und 24 h auf 70 °C temperiert. NMR-Kontrolle zeigte, daß sämtliches 6.10 zerfallen war. LM und überschüssiges tmpBHCl wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand 2 h mit 50 ml Hexan gerührt. Nach Abkühlen auf -15 °C wurden 3.8 g (94 %) Tetraphenylnaphthalin abgefrittet und das Filtrat nach Verjagen des LM i. Vak. einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 0.0005 Torr/120 - 140 °C destillierten 0.93 g des farblosen 8.2. Ausb. 60 %, bezogen auf GeMe₂.

C₁₅H₃₇BClGe₃N (495.50)

ber. C 36.36 H 7.53 N 2.83

gef. C 37.12 H 7.48 N 3.02

MS (70 eV, RT, ¹¹B, ³⁵Cl, ⁷⁴Ge): m/e = 343 (4 %, Me₆Ge₃Cl⁺); 328 (8 %, Me₅Ge₃Cl⁺); 308 (6 %, Me₆Ge₃⁺); 241 (23 %, Me₄Ge₂Cl⁺); 221 (16 %, Me₅Ge₂⁺); 206 (100 %, Me₄Ge₂⁺); 191 (19 %, Me₃Ge₂⁺); 152 (2 %, tmpBH⁺); 139 (20 %, Me₂GeCl⁺); 138 (4 %, tmpBH₂⁺-Me); 126 (16 %, tmpH⁺-Me); 119 (41 %, Me₃Ge⁺); 104 (35 %, Me₂Ge⁺); 89 (39 %, MeGe⁺)

IR (Film): 2458 m, 2495 sh : ν_{BH}

δ¹H (C₆D₆): 1.40 (s, 6 H, CH₂); 1.24 (s, 12 H, tmp-Me); 0.76, 0.53, 0.52 (3 s, je 6 H, GeMe₂)

" , ¹¹B-entkoppelt: 5.94 (s, 1 H, BH)

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 48.1 (^1H -entk.: 210 Hz; ^1H -gek.: 315 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 58.20/56.34 (C 1, 5); 38.39/37.92 (C 2, 4); 35.53/34.88 (C 6, 7); 15.92 (C 3); 6.15, -1.54, -4.46 (Ge-C)

Versuch 8.5: 1,2,3-Hexamethyl-4-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-spiro [(1,2,3,4-trigermaborolan)-5,9'-fluoren], 8.3

Eine Lösung von 1.49 g (4.7 mmol) Methylenboran 4.33 und 2.42 g (4.8 mmol) 7-Germanorbornadien 6.10 in 80 ml Toluol wurde 48 h bei 60 °C thermolysiert. Das LM wurde anschließend i. Vak. abkondensiert und der leicht gelbliche, feste Rückstand mit 80 ml Hexan digeriert. Abkühlen auf -15 °C lieferte 2.19 g (92 %) farbloses Tetraphenylnaphtalin. Die Mutterlauge wurde auf ca. 15 ml eingeengt. Nach erneutem Abkühlen auf -15 °C fielen 0.45 g (45 %, bezogen auf 6.10) des schwach gelben 8.3, Schmp. 148 - 150 °C aus.

Einengen der Mutterlauge führte zu einem bräunlichen Öl, dessen Lösung in C_6D_6 ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch neben Tetraphenylnaphtalin hauptsächlich 8.3-Signale zeigte.

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{BGe}_3\text{N}$ (623.25)

ber. C 53.96 H 7.12 N 2.25

gef. C 55.42 H 7.24 N 2.20

Molmasse: 623 (massenspektrometrisch, M^+ , 70 eV, RT, ^{11}B , ^{74}Ge)

IR (Nujol): 2960 - 2850 m; 1600 w; 1460 s; 1375 s; 1295 m; 1265 m; 1220 w; 1165 m; 780 m; 730 s

NMR-Spektren:

a) 56 °C:

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 7.9 -7.2 (m, 8 H, Ph); 1.6 - 1.5 (m, 6 H, CH_2); 0.85 (12 H, tmp); 0.68, 0.47, -0.47 (3 s, je 6 H, GeMe)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 150.32, 138.03, 125.22, 124.43, 123.21, 119.64 (Ph); 58.01 (C 1, 5); 37.24 (C 2, 4); 32.93 (C 6, 7); 15.03 (C 3); 1.24, -2.99, -3.85 (GeMe)

b) 27 °C

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 7.9 - 7.2 (m, 8 H, Ph); 1.5 (breit, 6 H, CH_2); 0.84 (s, breit, 12 H, tmp); 0.68, 0.47, -0.47 (GeMe)

$\delta^{11}\text{B}$ " : 64.6 (395 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$ " : 150.22, 137.78, 125.16, 124.32, 123.08, 119.55 (Ph); 57.88 (C 1, 5); 36.97 (C 2, 4); ca. 33 (breit, C 6, 7); 14.87 (C 3); 1.21, -3.04, -3.82 (GeMe)

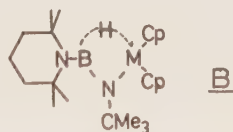
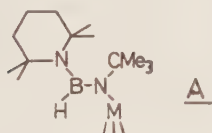
c) -72 °C

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 1.5 (sehr breites s, 12 H, CH_2 und 6 tmp- CH_3); 0.65, 0.57, 0.50, 0.33, 0.21, 0.20, -0.22, -1.27 (s, je 3 H, GeMe und 6 tmp- CH_3)

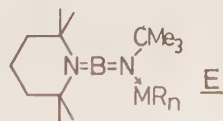
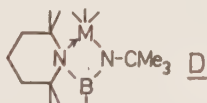
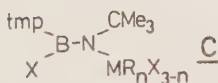
$\delta^{13}\text{C}$ " : 150.70, 149.21, 137.19, 136.97, 125.19, 124.62, 122.43, 119.39 (Ph); 57.74/57.28 (C 1, 5); 39.70/37.62 (C 2, 4) 35.91/34.69/27.32/26.92 (C 6, 7); 14.35 (C 3); 3.90, -1.87, -1.96, -2.82, -4.8 (GeMe, Intensität 1:1:1:1:2)

9. Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Amino-imino-boran 1 wird durch Wasserstoffverbindungen der 4. Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems der Elemente hydrometalliert. Die Reaktion verläuft dann schnell, wenn die Elektrophilie des Metallzentrums durch elektronenziehende Substituenten erhöht ist und eine schwache, polare MH-Bindung vorliegt. Im Gegensatz zur Alkin-Hydrometallierung verläuft sie ionisch, und zwar auch in Abwesenheit eines Katalysators. Neben "normalen" Additionsprodukten mit terminalen BH-Funktionen, A, die für die untersuchten Hauptgruppenhydride typisch sind, liegt in den μ -Hydrido-boranen B ein neuartiger Verbindungstyp, in dem dreifach koordiniertes Bor über eine Wasserstoffbrückenfunktion an das Metall gebunden ist, vor (Kap. 2).



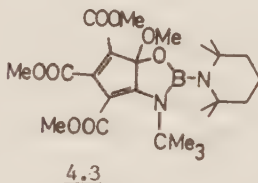
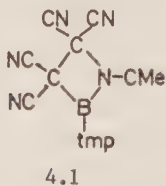
Weiterhin wurde das Verhalten des Amino-imino-borans 1 gegenüber einer Reihe von Metallhalogeniden untersucht. Während Siliciumhalogenide und Germaniumtetrachlorid zu den formalen Insertionsprodukten C führen, erhält man mit Zinn- und Nebengruppenmetallhalogeniden die Verbindungstypen D und E, in denen die Koordinationszahl des Metalls durch dative $N \rightarrow M$ -Bindung um eine Einheit erhöht ist.



Vermutliche Folge der höheren BCl-Bindungsenergie und des geringeren Raumanpruchs des Chloratoms ist, daß Metallchloride bevorzugt zu den koordinativ cyclisierten Verbindungen D reagieren, während Bromide die Adduktbildung zu E bevorzugen. Wie anhand zweier Röntgenstrukturanalysen gezeigt, liegt in Addukten vom Typ E Allen-Isosterie

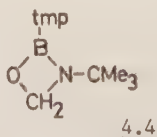
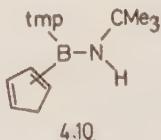
vor, wie sie auch in zweifach koordinierten Bis(amino)bor(1+)-Kationen gefunden wurde (Kap. 3 und 5).

Daß in 1 eine echte Dreifachbindung vorliegt, wurde durch zahlreiche Cycloadditionen belegt (Kap. 4). Mit dem elektronenarmen Tetracyanethylen bildet sich glatt das 1,2-Azaboretidin 4.1, dessen nicht-planarer Vierring nach Röntgenbeugungsdaten mit 1.71 Å eine sehr lange BC-Bindung aufweist. Dagegen gelang die Synthese eines 1,2-Azaborets durch Umsetzung von 1 mit Alkinen nicht. Lediglich die nicht einheitlichen Produkte der Umsetzung von 1 mit Dehydrobenzol und Hexafluorbutin lassen das intermediäre Auftreten von 1,2-Azaboretderivaten vermuten. Während elektronenreiche Alkine mit 1 nicht reagieren, weicht das Amino-imino-boran im Falle elektronenarmer Alkine auf polare Bindungen aus: es insertiert in die acide CH-Funktion von Propiolsäuremethylester und reagiert mit Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester im Zuge einer speziellen 1,3-dipolaren Cycoaddition zum röntgenographisch abgesicherten Ringsystem 4.3:

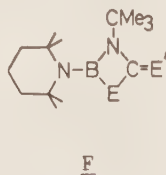
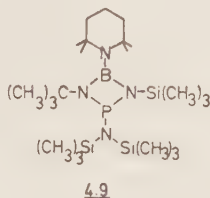
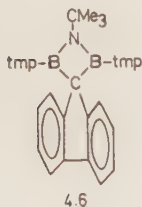


Die dienophilen Eigenschaften des Amino-imino-borans 1 sind gering; mit keinem der eingesetzten Diene erfolgt Reaktion vom Diels-Alder-Typ. Mit Cyclopentadien bildet sich das gerüstflexible Bis(amino)-cyclopentadienylboran 4.10.

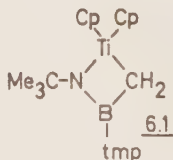
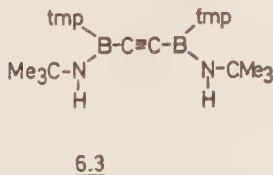
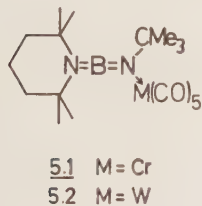
1 reagiert mit sterisch nicht blockierten Carbonylverbindungen zu 1,3,2-Oxazaboretidinen, z. B. 4.4. Mit enolisierbaren Ketonen erfolgt eine Reaktion mit der OH-Funktion rascher als die Cycloaddition.



Mit aminosubstituierten BC- und PN-Doppelbindungen sind $[2+2]$ -Cycloadditionsprodukte (4.6 und 4.9) in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Auch Heteroallene liefern $[2+2]$ -Cycloaddukte vom Typ F.

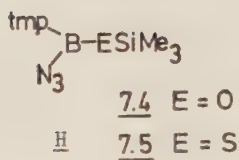
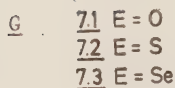


1 reagiert nicht mit Carbenen und Dimethylgermylen. Während der intermediär erzeugte Alkyldenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ ein $[2+2]$ -Cycloaddukt liefert (6.1), verläuft die thermische Reaktion mit Fischer-Carbenkomplexen $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) nicht einheitlich. Die Produkte 5.1, 5.2 und das Diborylacetylderivat 6.3 sind Hinweis auf einen intermediären Vinyliden-Komplex $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{CH}_2$.



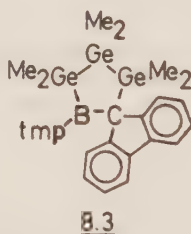
Die vorgestellten Reaktionen zeigen eindeutig, daß die Reaktivität von 1 durch nucleophile Eigenschaften des Iminostickstoffs bestimmt wird. Reaktionen erfolgen deshalb dann schnell, wenn die Reaktionspartner stark Lewis-acide Zentren aufweisen.

Die gespannten Vierringheterocyclen vom Typ F, von denen das Schwefelderivat röntgenographisch untersucht wurde, liefern bei thermischer und photolytischer Zersetzung die 1,3-Dichalkogen-diboretane G ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Ihre Bildung verläuft wahrscheinlich über eine Dimerisierung von primär anfallendem tmp-B=E , da in Gegenwart von Me_3SiN_3 ihre Azidosilierungsprodukte H erhalten werden.



H

Schließlich wurde das Verhalten von Dimethylgermylen gegenüber Boranen untersucht. Gefunden wurden Insertionen in BH- und BCl-Bindungen. Mit dem Methylenboran 4.35 bildet sich das Trigermaborolan 8.3, dessen Struktur spektroskopisch und strukturanalytisch aufgeklärt wurde. Mit 8.3 liegt die erste röntgenographisch gesicherte Molekülverbindung mit Ge-B(sp²)-Bindung vor.



LITERATURVERZEICHNIS UND FUSSNOTEN

- 1) a) R. West, *Science* 225, 1109 (1984).
b) A. H. Cowley, *Polyhedron* 3, 389 (1984).
c) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273, 141 (1984).
- 2) N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller, *Angew. Chem.* 97, 220 (1985).
- 3) N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Angew. Chem.* 97, 1058 (1985).
- 4) J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison und J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3378 (1985).
- 5) H. Schmidbaur und P. Nusstein, *Organomet.* 4, 344 (1985).
- 6) C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, A. Raharinirina und J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 8280 (1985).
- 7) P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87, 269 (1975).
- 8) B. Glaser und H. Nöth, *Angew. Chem.* 97, 424 (1985).
- 9) H. Nöth, R. Staudigl und H. U. Wagner, *Inorg. Chem.* 21, 706 (1982).
- 10) P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, *Chem. Ber.* 117, 1089 (1984).
- 11) H. Nöth und S. Weber, *Z. Naturforsch.* 38B, 1460 (1983).
- 12) P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Württemberg, *Chem. Ber.* 112, 3811 (1979).
- 13) S. Weber, Dissertation, Universität München, 1984.
- 14) A. Brandl und H. Nöth, *Chem. Ber.* 118, 3759 (1985).
- 15) H. Nöth und S. Weber, *Angew. Chem.* 96, 998 (1984).
- 16) H. Nöth und S. Weber, *Chem. Ber.* 118, 2554 (1985).
- 17) H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* 11, 435 (1982).
- 18) R. Schwerthöffer, Dissertation, Universität München, 1974.
- 19) a) N. Moll, *Chemistry of Silicones*, Acad. Press, New York, 1968.
b) F. O. Stark, J. R. Falender und A. Wright, in "Comprehensive Organomet. Chem.", G. Wilkinson, F. Gordon A. Stone und E. W. Abel (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, 330 (1982).
- 20) STO-3G-Rechnungen wurden von S. Weber am System $H_2N-B\equiv N-H$ durchgeführt¹³⁾: Nettoladung am Bor: +0.454.
- 21) a) E. Lukevics, Z. V. Belykova, M. G. Pomerantseva und M. G. Vorankov, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5, 1 (1977).

- b) C. S. Cundy, B. M. Kingston und M. F. Lappert, Adv. Organomet. Chem. 11, 297 (1973).
- 22) M. Lesbre, P. Mazerolles und J. Satgé, "The Organic Compounds of Germanium", J. Wiley Publ., London, 1971.
- 23) a) W. P. Neumann, "The Organic Chemistry of Tin", J. Wiley Publ., London, 1970.
b) E. J. Bulten und H. A. Budding, J. Organomet. Chem. 111, C 3 (1976).
- 24) D. Männig, H. Nöth, M. Dunkel, S. Weber und U. Wietelmann, Angew. Chem. 97, 979 (1985).
- 25) Die Umsetzung von 1 mit Catecholboran wurde gemeinsam mit Herrn Dr. D. Männig durchgeführt.
- 26) Handbook of Chemistry and Physics, 56th ed., CRC-Press, Cleveland, 1975.
- 27) Wie in Kap. 2.5 gezeigt wird, verläuft die Hydrosilylierung nicht radikalisch, sondern ionisch. Deshalb kann die um ca. 40 kcal/mol günstigere SiH-Spaltung, die einen wesentlichen Anteil der Aktivierungsenergie des radikalischen Prozesses ausmacht, nicht als Argument für die SiH-Insertion gelten. Eine Betrachtung der Elektronenaffinitäten (Cl: 83.2, H: 18.4 kcal/mol ²⁶⁾) favorisiert dagegen deutlich die Chlorosilylierung.
- 28) Zwar übersteigt der effektive Radius eines freien H⁻-Teilchens (2.08 Å) denjenigen des Chlorid-Anions (1.81 Å); jedoch variiert der kristallographisch ermittelte Hydrid-Radius zwischen 1.3 und 1.5 Å. Zudem wird bei den betrachteten Reaktionen kein freies H⁻ auftreten. Der Radius kovalent gebundener hydridischer Wasserstoffatome ist viel kleiner zu veranschlagen: F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 181 (1974).
- 29) H. Nöth und B. Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 30) H. Prigge, Dissertation, Universität München, 1984.
- 31) H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 518 (1974).
- 32) W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2883 (1972).
- 33) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 114, 49 (1981).

- 34) Da SnN- π -Bindungsanteile im Gegensatz zu SiN- π -Wechselwirkungen als vernachlässigbar gering angesehen werden ³³⁾, ist aus dieser Perspektive ein umgekehrter Gang der $\delta^{11}\text{B}$ -Daten zu erwarten.
- 35) Infolge der Gegenwart von ca. 20 % ^{10}B tritt zusätzlich ein Multiplett entsprechend $J(^1\text{H}^{10}\text{B})$ auf.
- 36) R. Köster und B. Wrackmeyer, in "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bor, Bd 3c (1984).
- 37) K. Barlos, G. Hübler, P. Wanninger, N. Wiberg, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Magn. Res. 31, 363 (1978).
- 38) M. Witkowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, G. A. Webb (Hrsg.), Vol. 7, 118, Academic Press, London, New York, 1977.
- 39) H. Marsmann, " ^{29}Si -NMR-Spectroscopic Results", Vol. 17 der Reihe "NMR, Basic Principles and Progress", P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, 1981.
- 40) V. S. Petrosyan, "NMR Spectra and Structures of Organotin Compounds, Vol. 11 aus der Reihe "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe (Hrsg.), Pergamon Press, New York, 1978.
- 41) T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem. 59, 189 (1973).
- 42) a) H. A. Bent, Chem. Rev. 61, 275 (1961).
b) H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 1639 (1964).
- 43) F. Sato, S. Sato, H. Kodama und M. Sato, J. Organomet. Chem. 142, 71 (1977).
- 44) a) P. C. Wailles, H. Weigold und A. P. Bell, J. Organomet. Chem. 27, 373 (1971).
b) D. W. Hart, T. F. Blackburning und J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 97, 679 (1975).
- 45) S. B. Jones und J. L. Petersen, Organomet. 4, 966 (1985).
- 46) J. E. Bercaw und H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc. 91, 7301 (1969).
- 47) T. J. Marks, W. J. Kenelly, J. Kolb und L. A. Shimp, Inorg. Chem. 11, 2540 (1972).
- 48) D. Männig, Dissertation, Universität München, 1985.
- 49) B. D. James, R. K. Nanda, M. G. H. Wallbridge, Inorg. Chem. 6, 1979 (1967).
- 50) Das μ -H-Proton von 2.7 konnte ^1H -NMR-spektroskopisch weder durch Abkühlen noch ^{11}B -Entkopplung lokalisiert werden.

- 51) L. S. Bartell und F. B. Clippard, *Inorg. Chem.* 9, 2439 (1970).
- 52) R. Huisgen, in "1,3-Dipolar Cyclo-Addition Chemistry", Albert Pawda (Hrsg.), J. Wiley, New York, 1984.
- 53) C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. Malik und P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2010 (1980).
- 54) R. v. Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers und J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 19, 2368 (1980).
- 55) K. Hedberg und A. J. Stosick, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 954 (1952).
- 56) a) J. Kopf, H. J. Vollmer und W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* 9, 985 (1980):
 - b) G. P. Pez, C. F. Putnik, S. L. Snib und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6933 (1979).
 - c) S. B. Jones und J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* 20, 2889 (1981).
- 57) H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, *Chem. Ber.* 114, 3025 (1981).
- 58) H. D. Kaesz und R. B. Saillant, *Chem. Rev.*, 231 (1972).
- 59) E. E. H. Otto und H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 170, 209 (1979).
- 60) A. H. Klazinga und J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 157, 413 (1978).
- 61) M. F. Lappert und A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. (A)*, 1314 (1971).
- 62) V. L. Frost und R. A. Hendersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2059 (1985).
- 63) W. Hieber und W. Hübel, *Z. Elektrochem.* 57, 235 (1953).
- 64) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt-Organische Verbindungen, 5, Teil 1, 104 ff, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1973.
- 65) R. A. Friedel, F. Wender, S. L. Shufler und H. W. Sternberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3951 (1955).
- 66) a) R. Ugo, F. Cariati und G. La Monica, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 868 (1966).
 - b) R. D. Gillard, R. Ugo, F. Cariati, S. Cenini und F. Bonati, *ibid.*, 869 (1966).
- 67) Tieftemperatur-IR-Spektren wurden im Ak. Zundel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität München, aufgenommen.
- 68) zit. 64), Borverbindungen, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 22, Teil 4.
- 69) zit. 36), Band 3 b, S. 153.
- 70) P. Otto, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.

- 71) P. Kölle, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.
- 72) A. Brandl, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.
- 73) H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1985).
- 74) A. L. Allred und E. G. Rochow, Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958).
- 75) J. A. Cella, J. D. Cargioli und E. H. Williams, J. Organomet. Chem. 186, 13 (1980).
- 76) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
- 77) R. H. Cragg, T. J. Miller und D. O. N. Smith, J. Organomet. Chem. 231, C 41 (1982).
- 78) A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, R. J. Puddephat und W. Mc Farlane, J. Chem. Soc. C, 1136 (1969).
- 79) P. J. Smith und L. Smith, Inorg. Chim. Acta Rev. 7, 11 (1973).
- 80) J. D. Kennedy, W. Mc Farlane und B. Wrackmeyer, Inorg. Chem. 15, 1299 (1976).
- 81) E. A. Kelley, P. M. Boxley und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Com., 289 (1977).
- 82) P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, I. R. Herbert und A. G. Orpen, J. Chem. Soc. Chem. Com., 1077 (1981).
- 83) K. Nakatsu, K. Kafuku und H. Yamoaka, Inorg. Chim. Acta 54, L69 (1981).
- 84) E. Hassler, T. Lundström und L. E. Terenius, J. Less Com. Metals 67, 567 (1979).
- 85) P. Kölle und H. Nöth, Chem. Ber 119, 313 (1986).
- 86) B. Glaser, Dissertation, Univ. München, 1985.
- 87) B. Rasthofer, Dissertation, Univ. München 1984.
- 88) H.-M. M. Yeh und R. A. Geanangel, Inorg. Chim. Acta 52, 113 (1981).
- 89) R. K. Harris und B. E. Mann, "NMR and the Periodic Table", Academic Press, New York, San Francisco, 1978.
- 90) R. Colton, D. Dakternieks und C.-A. Harvey, Inorg. Chim. Acta 61, 1 (1982).
- 91) V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, V. I. Bakhmutov, A. B. Permin und O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 72, 71 (1974).
- 92) P. M. Maitlis, "The Organic Chemistry of Palladium", Academic press, New York, Vol. 1, 1971.
- 93) Y. Kitano und T. Hori, Acta Cryst. B37, 1919 (1981).
- 94) H. Nöth, Nachr. Chem. Tech. Lab. 32, 956 (1984).
- 95) P. Paetzold, Ch. v. Plotho, E. Niecke und R. Rüger, Chem. Ber. 116, 1678 (1983).

- 96) P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Chem. Ber. 115, 2819 (1982).
- 97) P. Paetzold und R. Truppat, Chem. Ber. 116, 1531 (1983).
- 98) R. B. Woodward und R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry, Academic Press, New York, 1970.
- 99) H. H. Wasserman und J. Solodar, J. Am. Chem. Soc. 87, 4002 (1965).
- 100) H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).
- 101) Da im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale für die tmp-Methylgruppen auftreten, ist auf gehinderte Rotation um die BN-Bindung zu schliessen. Daraus folgt im zeitlichen Mittel eine stärkere Verdrillung des tmp-Restes.
- 102) E. Hanecker, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.
- 103) H. Kim und W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 42, 3728 (1965).
- 104) E. Goldish, K. Hedberg und V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc. 78, 2714 (1956).
- 105) G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974).
- 106) Hückel-Regel und anorgan. Ringverbindungen: B. M. Gimarc und N. Trinajstić, Pure Appl. Chem. 52, 1443 (1980).
- 107) G. Wittig und L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 (1956).
- 108) J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Aufl. Mc Graw-Hill, New York (1977).
- 109) a) R. H. Cragg, J. Chem. Soc. Chem. Com., 832 (1969).
b) R. H. Cragg und A. F. Weston, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 93 (1975).
- 110) Vgl. Das Borolidin $\text{PhCH}_2\text{-}\overline{\text{B-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}}$ mit $\delta^{11}\text{B} = 34.4$ ppm, P. Paetzold, zit. in Lit.²⁹⁾.
- 111) J. H. Hand und R. H. Schwendemann, J. Chem. Phys. 45, 3349 (1966).
- 112) H. Fußstetter, J. C. Huffmann, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturf. 31b, 1441 (1976).
- 113) H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. 108, 3125 (1975) und darin zit. Lit..
- 114) "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl-Müller, Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene, G. Thieme Verlag, Bd 5/2a, 825, 1977.
- 115) E. Mayer, Diplomarbeit, München 1986.

- 116) a) G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 97, 5489 (1975).
b) R. C. Haddon und K. Raghavachare, J. Am. Chem. Soc. 105, 118 (1983).
- 117) D. Cremer, J. Gauß, P. v. R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, Angew. Chem. 96, 370 (1984).
- 118) C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay und J. B. Koster, J. Organomet. Chem. 78, 69 (1974).
- 119) G. A. Olah, G. Liang, L. A. Paquette und W. P. Melega, J. Am. Chem. Soc. 98, 4327 (1976).
- 120) Der kürzere BB-Abstand in 2 geht auf den kleineren Kovalenzradius des N-Atoms zurück (N: 0.71 Å; C: 0.77 Å).
- 121) Auch die Kernresonanzdaten der Ringatome weisen keine Besonderheiten auf (vgl. Daten in Lit. ⁸⁶).
- 122) a) E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976).
b) O. J. Scherer und W. Glöbbl, Chem. Ber. 110, 3874 (1977).
- 123) J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980).
- 124) C. Rücher, D. Lang, J. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, Chem. Ber. 113, 1663 (1980).
- 125) H. D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer und W. Schleker, Chem. Ber. 112, 862 (1979).
- 126) a) P. Jutzi und A. Seufert, Angew. Chem. 88, 333 (1976).
b) P. Jutzi und A. Seufert, J. Organomet. Chem. 169, 327 und 357 (1979).
- 127) H. Grundke und P. I. Paetzold, Chem. Ber. 104, 1136 (1971).
- 128) Das 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidin $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}(\text{BMe})-\text{NCMe}_3-\text{PCMe}_3$ zeigt mit $\delta^{11}\text{B} = 33.7$ und $\delta^{31}\text{P} = 126.6$ dagegen einen Abschirmungsverlust von 5 - 6 ppm im Bor- und 15 - 30 ppm im Phosphorspektrum gegenüber offenkettigen Vergleichsverbindungen: W. Jacksties, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 118, 2030 (1985).
- 129) P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, Chem. Ber. 118, 3205 (1985).
- 130) z. B. ist $\delta^1\text{H} = 2.93 - 3.05$ ppm für die Brückenprotonen etwa 1 ppm bei zu tiefem Feld; die Verschiebungen sind dagegen nahezu identisch mit den ^1H -NMR-Daten von 4.10. ^{13}C -NMR-Daten werden nicht angegeben.
- 131) a) R. S. Rouse und W. E. Tyler, J. Org. Chem. 26, 3525 (1961).
b) R. W. Holder, J. P. Daub, W. E. Baker, R. H. Gilbert und N. A. Graf, J. Org. Chem. 47, 1445 (1982).
- 132) Mutmaßlich besitzt 1 also einen konservativen Charakter!

- 133) CO₂-Aktivierung mit Ni/Pd-Katalysatoren und Umsetzung mit Alkinen: D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, Z. Chem. 23, 237 (1983).
- 134) a) H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 95, 4379 (1973).
b) "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl-Müller, Kohlen-säure-Derivate, Bd E 4, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- 135) H. Hoberg und G. Burkhart, Synthesis, 525 (1976).
- 136) a) R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B. P. Tilly, Chem. Ber. 100, 2377 (1967).
b) G. Abeller, H. Nöth und H. Schick, Chem. Ber. 101, 3981 (1968).
- 137) D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber. 118, 3748 (1985).
- 138) N. R. Kunchur und M. R. Truter, J. Chem. Soc., 2551 (1958).
- 139) M. R. Truter, J. Chem. Soc., 977 (1960).
- 140) G. A. Jeffrey und R. Shiono, Acta Cryst. 12, 447 (1959).
- 141) K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, Chem. Ber. 116, 2994 (1983).
- 142) B. Rees und A. Mitschler, J. Am. Chem. Soc. 98, 7918 (1976).
- 143) Aminliganden üben einen geringeren trans-Effekt als CO aus, führen mithin zu einer weniger starken Schwächung der Bindung zum trans-ständigen Liganden.
- 144) Im Amino-iminoboran tmp-B≡N-C₆H₂(CMe₃)₂ beträgt der B≡N-Abstand 1.25(3) Å ¹³).
- 145) G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47 (1975).
- 146) T. Kobayashi, K. Yasufuku, J. Iwai, H. Yeseka, H. Noda und H. Oktani, Coord. Chem. Rev. 64, 1 (1985).
- 147) G. X. Zheng und M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 105, 6487 (1983).
- 148) G. A. Carriedo, G. P. Elliot, J. A. K. Howard, D. B. Lewis und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Chem. Com. 1585 (1984).
- 149) a) H. Meerwein, Angew. Chem. 60, 78 (1948).
b) G. D. Buckley und N. H. Ray, J. Chem. Soc. 3701 (1952).
- 150) M. Ishikawa und M. Kumada, J. Organomet. Chem. 42, 325 (1972).
- 151) P. P. Gaspar, Reactive Intermediates, 1, 229 (1978) und 2, 335 (1981).
- 152) P. Rivière, A. Castel und J. Satgé, J. Am. Chem. Soc. 102, 5413 (1980) und zit. Lit..

- 153) W. P. Neumann und M. Schriever, *Tetrahedron Lett.* 21, 3273 (1980).
- 154) a) A. Krebs und J. Berndt, *Tetrahedron Lett.* 24, 4083 (1983).
b) M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, S. V. Sereda und O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* 290, C 27 (1985).
- 155) Da für Me_2Ge der Singulett-Grundzustand bewiesen ist, sollte die thermische Cycloaddition suprafacial aus HOMO (Me_2Ge) und LUMO (Alken bzw. Iminoboran) erlaubt sein. Photochemisch kann man erwarten, daß die Grenzorbitalwechselwirkung LUMO (GeMe_2) - HOMO (Doppelbindungssystem) reaktivitätsbestimmend ist.
- 156) R. H. Grubbs, *Progr. Inorg. Chem.* 24, 1 (1979).
- 157) a) K. J. Ivin, I. I. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green und R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* 604 (1978).
b) M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* 50, 27 (1978).
- 158) P. C. Wailes, H. Weigold und A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* 33, 181 (1971).
- 159) H. Alt und M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5936 (1974).
- 160) H. Alt, F. P. Di Sanzo, M. D. Rausch und P. C. Uden, *J. Organomet. Chem.* 107, 257 (1967).
- 161) G. J. Erskine, D. A. Wilson und J. D. Mc Cowan, *J. Organomet. Chem.* 114, 119 (1976).
- 162) P. J. Davidson, M. F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.* 76, 243 (1976).
- 163) a) F. N. Tebbe, G. W. Parshal und G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3611 (1978).
b) T. R. Howard, J. B. Lee und R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6876 (1980).
- 164) P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118, 1724 (1985).
- 165) H. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* 113, 193 (1980).
- 166) F. I. Brown, *Progr. Inorg. Chem.* 27, 1 (1980).
- 167) B. Wrackmeyer, in "Progress in NMR-Spectroscopy", Vol. 12, 227 (1979).
- 168) Das Raman-Spektrum von 6.3 wurde im Arbeitskreis K. Dehnicke, Universität Marburg, aufgenommen. Ihm und Wiggy sei an dieser Stelle herzlich gedankt.
- 169) a) E. Moser und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 15, 147 (1968).
b) C. G. Kreiter und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7918 (1976).

- 170) 6.2a wurde folgendermaßen charakterisiert: $\delta^1\text{H}$: kein N-H; $\delta^2\text{D} = 2.70$ (N-D); IR: $\nu_{\text{N-D}} = 2550 \text{ cm}^{-1}$; berechnet aus $\nu_{\text{N-H}} = 3456$ für 6.2: 2525 cm^{-1} .
- 171) T. F. Block, R. F. Fenske und C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc. 98, 441 (1976).
- 172) F. R. Kreissl und E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 183 (1974).
- 173) a) E. O. Fischer, K. Weiss und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 107, 3554 (1974).
b) E. O. Fischer und K. Weiss, Chem. Ber. 109, 1128 (1976).
- 174) Jeder Interessent, der dem Autor einen mit Rückporto versehenen Brief zusendet, erhält postwendend einen anderen Reaktionsmechanismus.
- 175) Doppelbindungsähnliche Systeme, wie man sie z. B. in "normalen" Aminoboranen findet, werden nicht betrachtet. In diesen Verbindungen ist Bor dreifach koordiniert.
- 176) a) E. F. Pearson und R. V. Mc Cormick, J. Chem. Phys. 58, 1619 (1973).
b) R. Kirk und P. L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Com., 18 (1967).
- 177) a) Hal = F: T. A. Cooper, H. W. Kroto, C. Kirby und N. P. C. Westwood, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1047 (1984).
b) Hal = Cl: C. Kirby, H. W. Kroto und N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc. 100, 3766 (1978).
c) Hal = Br: Lit. ¹⁷⁾.
- 178) C. Kirby und H. W. Kroto, J. Mol. Spectrosc. 83, 1 (1980).
- 179) E. R. Lory und R. F. Porter, J. Am. Chem. Soc. 93, 6301 (1971).
- 180) W. Kliegel, D. Nanninga, S. J. Rettig und J. Trotter, Can. J. Chem. 62, 845 (1984).
- 181) B. Pachaly und R. West, J. Am. Chem. Soc. 107, 2987 (1985).
- 182) a) P. Paetzold u. Mitarb., Borchemikertreffen 1985, unveröffentlichte Ergebnisse.
b) B. Glaser, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität München, 1983 - 1985.
- 183) H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C. K. Narula und A. Konstantinov, Pure Appl. Chem. 55, 1453 (1983).
- 184) R. T. Hawkins, W. J. Lennarz und H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 82, 3053 (1960).
- 185) J. A. Forstner und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 5, 164 (1966).
- 186) Mit zunehmender Ordnungszahl des Chalkogens nimmt die Stärke der BE- π -Bindung ab. Das deshalb saurer werdende B-Atom bereinigt

sein Elektronendefizit durch eine starke BN- π -Bindung. Deshalb werden die N-gebundenen C-Atome zu tiefem, die C 3 - Atome aber zu hohem Feld (γ -Effekt!) verschoben.

- 187) Erfahrungsgemäß absorbieren offenkettige Selenoborane bei tieferem Feld als isostrukturelle Schwefelverbindungen, z. B.:
 Me-B(SMe)_2 : $\delta^{11}\text{B} = 66.3$, Me-B(SeMe)_2 : 73.0 ppm ²⁹⁾.
- 188) E. Hanecker, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber., im Druck.
- 189) G. W. Bushnell und G. A. Rivett, Can. J. Chem. 55, 3294 (1977).
- 190) S. H. Bauer und J. Y. Beach, J. Am. Chem. Soc. 63, 1394 (1961).
- 191) a) L. Trefonas und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 28, 54 (1958),
 B_2F_4 : 1.67(7) Å.
 b) H. Fußstetter, J. C. Huffmann, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturf. 31B, 1441 (1976), $[(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{B}]_2$: 1.69 Å.
 c) K. Hedberg und V. Schomaker, Calif. Inst. of Technology, Technical Report 1 (1951), B_2Cl_4 : 1.715 Å.
- 192) B. Krebs, Privatmitteilung an H. Nöth, 1985; B. Krebs und H.-U. Hürter, Acta Cryst. A37, C 163 (1981).
- 193) PE-Spektren wurden im Arbeitskreis H. Bock, Universität Frankfurt/M. aufgenommen.
- 194) Die Anfertigung von IR-Matrix-Spektren wurde im Arbeitskreis R. Minkwitz, Universität Dortmund, versucht.
- 195) Exakte Kinetiken sind erforderlich.
- 196) Auch Iminoborane können analog (7.7) azidodsiliert werden.
- 197) Alternative Bildungsmöglichkeiten für 7.6 können nicht ausgeschlossen werden. Z. B.: $\text{tmpB-OC(O)-O} \xrightarrow{\Delta} [\text{tmpB=O}] + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{tmpC(O)-O-B=O} \xrightarrow{\text{K}_2\text{O}} \text{7.6.}$
- 198) G. Geisberger, Bericht zum Anorganischen F-Praktikum, München (1985).
- 199) a) D. F. Gaines und T. V. Iorns, J. Am. Chem. Soc. 89, 4249 (1967).
 b) D. F. Gaines, S. Hildebrandt und J. Ulman, Inorg. Chem. 13, 1217 (1974).
- 200) Elektronenbeugung an $\text{Me}_3\text{Si(NMe)}_2\text{B}$: L. Fernholt, G. Gundersen und
- 201) Vgl. $\delta^1\text{H} = 4.53$ ppm für μH in $\text{Cp}_2\text{Zr(BH}_4\text{)H}$: B. D. James, R. K. Nanda und G. H. Wallbridge, Inorg. Chem. 6, 1979 (1967).
- 202) a) E. J. Bulten und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. 16, P 8 (1969).
 b) M. Schriewer und W. P. Neumann, Angew. Chem. 93, 1089 (1981).

- 203) Unveröffentlichte Ergebnisse aus dem Arbeitskreis W. P. Neumann, Dortmund:
 a) J. Köcher, Dissertation, Univ. Dortmund 1985.
 b) U. Wietelmann, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1983.
- 204) J. Köcher und M. Lehnig, *Organomet.* 3, 937 (1984).
- 205) M. Schriewer und W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 997 (1983).
- 206) J.-C. Barthelat, B. Saint Roche, G. Trinquier und J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4080 (1980).
- 207) R. A. Moss und M. Jones jr., "Carbenes", Vol. 1 und 2, J. Wiley, New York, 1973, 1975.
- 208) a) B. Cox und J. H. Purnell, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I* 71, 859 (1975).
 b) P. P. Gaspar, in "Reactive Intermediates", Hrsg. M. Jones jr. und R. A. Moss, J. Wiley, New York, Vol. 3, 361 (1985).
- 209) H. D. Roth, *Acc. Chem. Res.* 10, 85 (1977) u. dort zit. Lit..
- 210) tmpBH_2 liefert mit $:\text{GeMe}_2$ kein einheitliches Produkt. Es entsteht vielmehr ein Gemisch mit $\delta^{11}\text{B} = 49.7$, $^1\text{J}(\text{BH}) = 70 \text{ Hz}$, das aus flüchtigen und nichtflüchtigen Germylboranen, $\text{tmpB}(\text{H})(\text{GeMe}_2)_n$, besteht und durch Destillation nicht gereinigt werden konnte (Ansatzgröße 8.5 mmol). Borfreies Polygerman wird aber anscheinend nicht gebildet.
- 211) Nach Abkondensieren des Toluols und eines Teils des Chlorborans wurden ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren (in C_6D_6) aufgenommen. Besonders charakteristisch ist der GeMe-Bereich. Es sind hauptsächlich die auf 8.2 zurückgehenden Signale zu beobachten; die nächst starken Resonanzen haben <10 % der Signalintensität.
- 212) Vermutlich insertiert GeMe_2 in die GeB-Bindung, da Germirene isoliert werden können ¹⁵⁴⁾, ohne daß Mehrfachinsertion beobachtet wird.
- 213) Bei einem planaren Fünfring wären in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nur zwei Signale für die tmp-Methylgruppen sowie ein Signal pro GeMe_2 -Einheit zu erwarten.
- 214) Bei keiner Temperatur konnte ^1H -NMR-spektroskopisch eine Situation gefunden werden, in der drei GeMe- und zwei tmp-Me oder >3 GeMe- und ein tmpMe-Signal auftreten.
- 215) J. L. Hencher und F. J. Mustoe, *Canad. J. Chem.* 53, 3542 (1975).
- 216) E. G. Rochow und E. W. Abel, "The Chemistry of Germanium, Tin and Lead", Pergamon Press, Oxford 1975.

- 217) J. E. Griffith, Inorg. Chem. 2, 375 (1963).
- 218) R. H. Fish, H. G. Kuivila und I. J. Tyminsky, J. Am. Chem. Soc. 89, 5861 (1967).
- 219) N. Ahmad, J. J. Levinson, S. D. Robinson und M. F. Uttley, Inorg. Synth. 15, 59 (1974).
- 220) J. J. Levison und S. D. Robinson, J. Chem. Soc. A, 2947 (1970).
- 221) G. Wilkinson, R. A. Schunn und G. L. Henry, Inorg. Synth. 13, 126 (1972).
- 222) J. C. Bailar und H. Itatani, Inorg. Chem. 4, 1618 (1965).
- 223) H. W. Sternberg, I. Wender und M. Orchin, Inorg. Synth. 5, 192 (1957).
- 224) G. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975 - 1981), S. 227.
- 225) T. G. Kugele und D. Parker, C. A. 82, 171205t (1975).
- 226) Zit. ²²⁴⁾, S. 2032.
- 227) Zit. ²²⁴⁾, S. 759.
- 228) E. W. Abel, D. A. Armitage und D. B. Brady, J. Organomet. Chem. 5, 130 (1966).
- 229) Zit. ²²⁴⁾, 1940.
- 230) A. Kekulé, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 2435 (1892).
- 231) M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 91, 6011 (1969).
- 232) E. H. Brayhe, W. Hübel und I. Caplier, J. Am. Chem. Soc. 83, 4406 (1961).
- 233) Zit. ²²⁴⁾, S. 625.
- 234) Org. Synth., Coll. Vol. III, 351 (1955).
- 235) M. Laguerre, J. Dunogues und R. Calas, J. Chem. Soc. Chem. Com., 272 (1978).
- 236) E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- 237) V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov und G. D. Khatunsev, J. Gen. Chem. USSR, 42, 2114 (1972).
- 238) R. Huisgen, Persönl. Mitteilung an H. Nöth, 1986.
- 239) J. R. Bailey und N. H. Moore, J. Am. Chem. Soc. 39, 279 (1917).
- 240) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975).
- 241) Organikum, 15. Aufl. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.

LEBENSLAUF

Name: Ulrich Wietelmann

Geburtsdatum: 30. Oktober 1958

Geburtsort: Castrop-Rauxel

Wohnort: Schwanthalerstr. 113, 8000 München 2

Eltern: Friedrich Wietelmann, techn. Kaufmann
Maria Elisabeth Wietelmann, geb. Roberz

Schulausbildung: 1965-68 Freiligrath-Volksschule in Dortmund
1968-77 Adalbert-Stifter-Gymnasium
Juni 1977 Reifeprüfung am Adalbert-Stifter-Gymnasium

Studium: WS 1977/78 - WS 1982/83 Studium der Chemie an der
Universität Dortmund
Oktober 1979: Diplomvorprüfung
August 1982: Diplomhauptprüfung
Oktober 1982 bis Juni 1983: Diplomarbeit unter
Anleitung von Prof. Dr. W. P. Neumann
August 1983: Wechsel an die Universität München
August 1983 bis Januar 1986: Anfertigung der Disser-
tation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth

Berufstätigkeit: August 1983 bis Mai 1986 wissenschaftlicher Mitar-
beiter am Institut für Anorganische Chemie der
Universität München

